

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-211865

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
	5 0 1		7/004	5 0 1
	5 0 3			5 0 3
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 63 頁)

(21)出願番号	特願平8-19002	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成8年(1996)2月5日	(72)発明者	藤森 亨 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	青合 利明 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(72)発明者	山中 司 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写 真フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

(57)【要約】

【課題】 露光後から加熱処理までの経時による酸の拡散及びレジスト表面部の酸の失活の防止が容易且つ適切にでき、且つ溶解阻止化合物の溶解阻止効果が維持され、良好なプロファイルと高感度、高解像力を有するポジ型感光性組成物を提供することができる。

【解決手段】 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、並びに塩基性窒素及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有するポジ型感光性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水不溶でアルカリ水溶液中に可溶な樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項2】 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、

及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項3】 水不溶でアルカリ水溶液中に可溶な樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、

及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項4】 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、

及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感光性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂／ナフトキノンジアジド置換化合物」として米国特許第3,666,473号、米国特許第4,115,128号及び米国特許第4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂／トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸

エステル」の例がトンプソン「イントロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィ」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No.2,19号、p112~121)に記載されている。このような基本的にノボラック樹脂とキノンジアジド化合物から成るポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂がプラズマエッチングに対して高い耐性を与え、ナフトキノンジアジド化合物は溶解阻止剤として作用する。そして、ナフトキノンジアジドは光照射を受けるとカルボン酸を生じることにより溶解阻止能を失い、ノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高めるといった特性を持つ。

【0003】これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、0.8μm~2μm程度までの線幅加工に於いては十分な成果をおさめてきた。しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。この必要な解像力を達成するためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂、KrF、ArFなど)が検討されるまでになってきている。従来のノボラックとナフトキノンジアジド化合物から成るレジストを遠紫外光やエキシマレーザー光を用いたリソグラフィのパターン形成に用いると、ノボラック及びナフトキノンジアジドの遠紫外領域に於ける吸収が強いために光がレジスト底部まで到達しにくくなり、低感度でテーパーのついたパターンしか得られない。

【0004】このような問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0005】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタールまたはO,N-アセタール化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、

シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym.Eng.Sce.,23巻、1012頁（1983）；ACS.Sym.242巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules,21巻、1475頁（1988）；SPIE,920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えばt-ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0007】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線等の露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、あるいは酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と溶解阻止化合物と光酸発生剤からなる2.5成分系に大別できる。これら2成分系、2.5成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。ここで、露光から熱処理（PEB処理）までの放置時間が長くなるに従い、この発生した酸が拡散したり、また雰囲気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度、更に現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅等が変化してしまうという問題があった。

【0008】これらを解決する手段として、化学増幅系への低分子アミンの添加する技術が、特開昭63-149640号、特開平5-232706号、特開平5-249662号公報、特開平5-127369号公報、W0-94/1805等に開示されている。上記これらの技術では、上記低分子アミンがレジスト皮膜中で移動し易く、レジスト液を塗布、乾燥、更に上記露光からPEB処理等のプロセス中に低分子アミンが揮発、拡散してしまうため、アミンを添加した効果が不十分になってしまっていた。一方、特開平4-75062号公報には、ベースポリマーに三級アミンを含ませることにより、露光により発生した酸の拡散を防止し、レジストパターン

の寸法精度を向上させることができると報告している。しかしながら、上記三級アミンの量は、酸の発生量に対応して微妙に調節される必要があった。上記技術のように、ベースポリマーに三級アミンを導入する場合、實際上、酸の発生量に対応した該ポリマー中のアミン量の微妙な調整は困難であった。更に、上記三級アミンを含むベースポリマーを用いた場合、ベースポリマー自体の効果が不充分となり、現像時に非画像部が一部溶出したり、画像部における現像残り（スカム）の原因となったりすることがあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、露光後から加熱処理までの経時による酸の拡散又は失活の防止が容易且つ適切にでき、且つ溶解阻止効果や現像性が改善され、良好なプロファイルと高解像力を有するポジ型感光性組成物を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が、ポジ型化学増幅系において、下記の塩基性窒素を含む溶解阻止化合物を用いることで達成されることを見だし、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は下記構成により達成することが見出された。

（1） 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0011】（2） 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0012】（3） 水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0013】（4） 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の

低分子酸分解性溶解阻止化合物、及び塩基性窒素、及び酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

【0014】上記のように、化学増幅型レジストにおいて、塩基性窒素を含む低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いることにより、該化合物中の塩基性窒素の量を適宜調節したり、あるいは該化合物のレジストへの添加量を調節することで、レジスト中の塩基性窒素の量を微妙に調節することが可能となり、露光時に発生する酸の発生量に対応した塩基性窒素を添加することが容易且つ適切に行うことができるようになる。また、塩基成分が溶解阻止化合物のような単純な塩基性化合物よりも大きな構造であるため、塩基成分の揮発などが抑えられ、より安定な系が構築できる。しかも、塩基成分が溶解阻止化合物と同様の構造を有することで相溶性の問題を気にする必要がない。さらに、塩基成分が溶解阻止能を有しているため、単純な塩基成分を導入するよりも感度の低下が抑えられ、より良好なレジストを与えることができるようになる。それらにより、過剰の酸の拡散やレジスト表面部での酸の失活を防止でき、良好なプロファイル及び解像度を有するポジ型感光性組成物を得ることができる。

【0015】更に、3成分系、2.5成分系あるいは2成分系の主要成分であるベースポリマーに塩基性窒素を導入せず、塩基性窒素と酸分解性基を有する低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加していることから、ベースポリマー（アルカリ可溶性樹脂）と溶解阻止剤との相互作用が良好に行われるようになり、溶解阻止剤による、現像時の非画像部の溶解阻止効果が維持され、非画像部の溶出を防止できるようになる。また一方で、画像部での現像残りが防止でき、良好なプロファイル及び高解像力を有するポジ型感光性組成物を得ることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。塩基性窒素を有し、且つ酸により分解しうる基を有し、更にアルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物（以下、塩基性窒素含有溶解阻止化合物ともいう）について説明する。本発明に用いられる塩基性窒素含有溶解阻止化合物としては、その構造中に塩基性窒素を含む官能基（以下塩基性基と略す）と酸で分解し得る基（以下酸分解性基と略す）を含み、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3,000以下の化合物のことである。塩基性窒素含有溶解阻止化合物中には、各々同じでも異なってもよい2つ以上の塩基性基及び酸分解性基が含まれてもよい。本発明の塩基性窒素含有溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500～3,

000、更に好ましくは500～2,500である。

【0017】本発明において、塩基性基としては、アミノ基、N-アルキル置換アミノ基、N-アリール置換アミノ基、N-アラルキル置換アミノ基、N,N-ジアルキル置換アミノ基、N,N-アリール置換アミノ基、N,N-ジアラルキル置換アミノ基、N-アルキル-N-アリール置換アミノ基、N-アルキル-N-アラルキル置換アミノ基である。ここで窒素原子に結合する上記アルキル基としては、好ましくは炭素数1～12個のアルキル基であり、更に好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチルのような炭素数1～4個のアルキル基である。窒素原子に結合する上記アリール基としては、好ましくは炭素数6～12個のアリール基であり、更に好ましくはフェニル、トリル、ナフチルのような炭素数6～10個のアリール基である。窒素原子に結合する上記アラルキル基としては好ましくは炭素数7～14個のアラルキル基であり、更に好ましくはベンジル、4-メチルベンジルのような炭素数7～10個のアラルキル基である。またこれらのアルキル基、アリール基、アラルキル基が、更にメトキシ、エトキシのようなアルコキシ基、クロロ、プロモのようなハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルのようなアルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、テトラアルキルアンモニウム基、ニトロ基等の置換基を含有していてもよい。

【0018】このような塩基性基の具体例としては、アミノ基、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N-プロピルアミノ基、N-(2-メトキシエチル)アミノ基、N-ブチルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N-(4-メトキシフェニル)アミノ基、N-(4-クロロフェニル)アミノ基、N,N-ジメチルアミノ基、N,N-ジエチルアミノ基、N,N-ジプロピルアミノ基、N,N-ジブチルアミノ基、N,N-ジフェニルアミノ基、N,N-ジベンジルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチル-N-ベンジルアミノ基、N-エチル-N-フェニルアミノ基、N-エチル-N-ベンジルアミノ基、N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)アミノ基等であるが、これらに限定されるものではない。更にこの他の塩基性基としては、ピペリジル基、ピペラジニル基、モルホリニル基、キヌクリジニル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、キノリル基、イソキノリル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、プリニル基、アクリジニル基、フェノチアジニル基のような含窒素6員環ヘテロ環基、及びピロリジニル基、ピロリニル基、ピロリル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、インドリニル基、インドリル基、イソインドリニル基、イソインドリル基、カルバゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基のような含窒素5員環ヘテロ環基が含まれ

る。これらのヘテロ環基には、更に上記アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基等の置換基が結合してもよい。

【0019】本発明において、好ましい酸分解性基としては、酸により分解し得る基、即ち COO-A^0 、 O-B^0 基を含む基としては、 $\text{R}^0\text{COO-A}^0$ 、又は Ar-O-B^0 で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $\text{C(R}^{\text{O1}})(\text{R}^{\text{O2}})(\text{R}^{\text{O3}})$ 、 Si

$(\text{R}^{\text{O1}})(\text{R}^{\text{O2}})(\text{R}^{\text{O3}})$ もしくは $\text{C(R}^{\text{O4}})$

$(\text{R}^{\text{O5}})\text{O-R}^{\text{O6}}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は COO-A^0 基を示す。 R^{O1} 、 R^{O2} 、 R^{O3} 、 R^{O4} 及び R^{O5}

は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{O6} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{\text{O1}}\sim\text{R}^{\text{O3}}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{\text{O1}}\sim\text{R}^{\text{O3}}$ 、及び $\text{R}^{\text{O4}}\sim\text{R}^{\text{O6}}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 Ar は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。2価以上の脂肪族基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、 t -ブチレン基などのような2価、メチン基やエチン基のような3価及び4価で炭素数1~4個のものが好ましく、これらはさらに置換基によって置換されていてもよい。また、2価以上の芳香族基としては、1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、1, 2-フェニレンのような単環のもの、1, 2-ナフチレン、1, 3-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、1, 6-ナフチレン、1, 7-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、2, 3-ナフチレン、2, 4-ナフチレン、2, 5-ナフチレン、2, 6-ナフチレン、2, 7-ナフチレン、2, 8-ナフチレンなどのような2環のもの、アントラセンのような3環のものなどが挙げられ、更に多くの環を縮環していても良く、置換基を有していてもよい。

【0020】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキ

シ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・ n -ブトキシ基・イソブトキシ基・ sec -ブトキシ基・ t -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

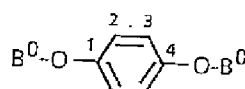
【0021】酸分解性基としては、好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、ケタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、アセタール基である。

【0022】本発明に用いられる塩基性窒素含有溶解阻止化合物における酸分解性基は、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物が好ましい。本発明において、より好ましくは塩基性窒素含有溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、塩基性窒素含有溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物

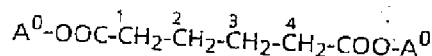
(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0023】

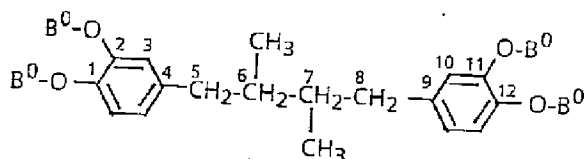
【化1】



(1)



(2)



(3)

酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0, -\text{O}-\text{B}^0$

【0024】本発明の塩基性窒素含有溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に各々1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。また、本発明の塩基性窒素含有溶解阻止化合物において、塩基性基は上記經由結合原子数及び置換位置に限定はなく、いずれの場所にも結合できる。

【0025】本発明の塩基性窒素含有溶解阻止化合物としては、下記で示されるようなポリヒドロキシ化合物に、塩基性基と酸分解性基を導入したものが好ましい。そのような、ポリヒドロキシ化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物が挙げられ、それらのポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上を示した基、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物で、更に塩基性基を導入したものが挙げられる。

【0026】上記ポリヒドロキシ化合物として、更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-12

8959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0027】より具体的には、本発明の塩基性窒素含有溶解阻止化合物は、一般式〔I〕～〔XVI〕で表される化合物及び下記好ましい化合物骨格(1)～(63)に、上記塩基性基の1つ以上を導入したものが挙げられる。

【0028】

【化2】

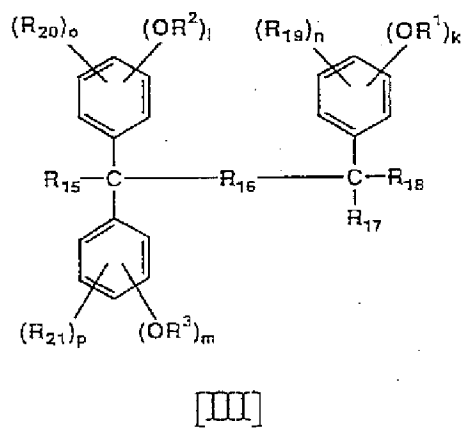
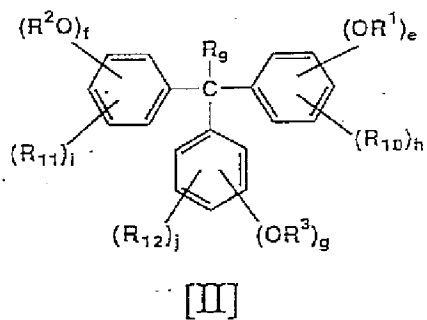
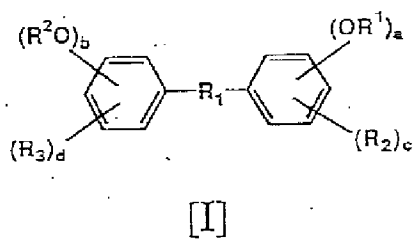
20

30

40

50

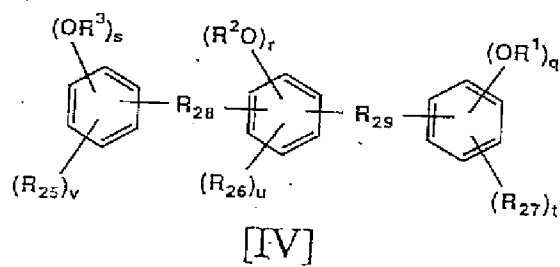
11



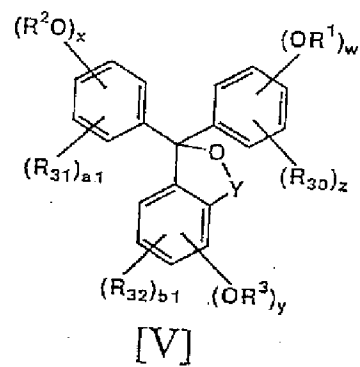
【0029】

【化3】

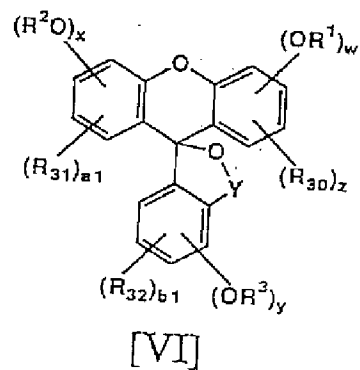
12



10



20



30

【0030】

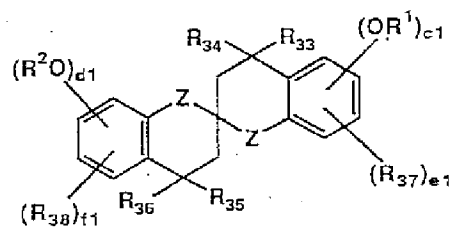
【化4】

40

50

13

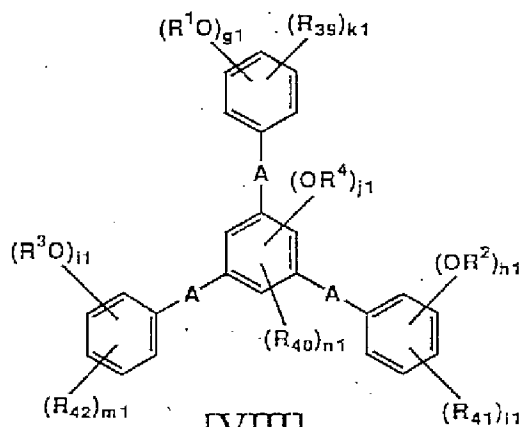
14



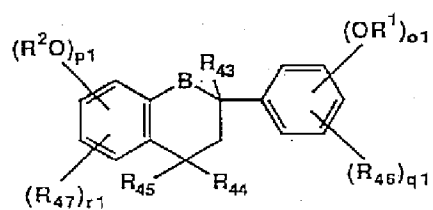
[VII]

【0031】

【化5】



[VIII]



[IX]

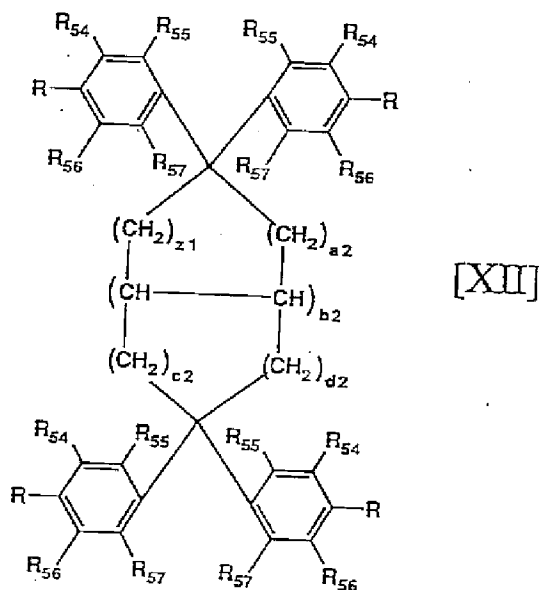
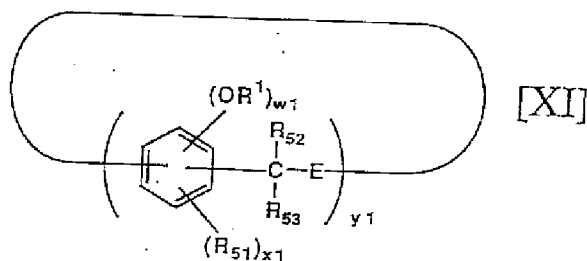
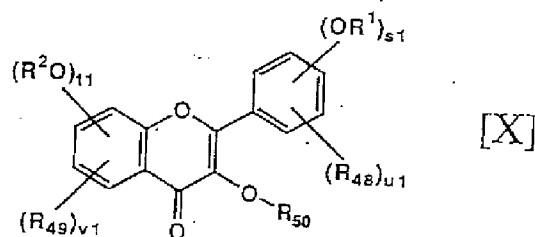
10

20

30

40

50

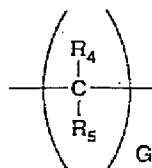


【0032】ここで、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 : 同一でも異なっても良く、水素原子、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基、

R_1 : $-CO-$, $-COO-$, $-NHCONH-$, $-NHCOO-$, $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_3-$, もしくは

【0033】

【化6】



【0034】ここで、 $G=2\sim6$ 但し、 $G=2$ の時は R_4 , R_5 のうち少なくとも一方はアルキル基、

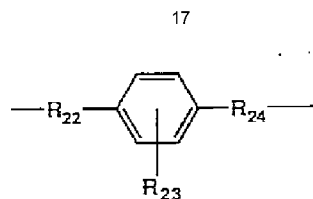
R_4 , R_5 : 同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$, $-COOH$, $-CN$, ハロゲン原子、 $-R_6-COOR_7$, もしくは $-R_8-OH$ (R_6 , R_8 : アルキレン基、 R_7 : 水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基)、

40 R_2 , R_3 , $R_9\sim R_{12}$, R_{15} , $R_{17}\sim R_{21}$, $R_{25}\sim R_{27}$, $R_{30}\sim R_{32}$, $R_{37}\sim R_{42}$, $R_{46}\sim R_{49}$ 及び R_{51} : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もしくは $-N(R_{13})(R_{14})$ (R_{13} , R_{14} : H, アルキル基、もしくはアリール基)、

R_{16} : 単結合、アルキレン基、もしくは

【0035】

【化7】



【0036】 R_{22} , R_{24} : 同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシ基、

R_{23} : 水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基の水素が t -ブトキシカルボニル基で置換されていてもよい、 R_{28} , R_{29} : 同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

但し本願において低級アルキル基とは炭素数1~4のアルキル基を指す、

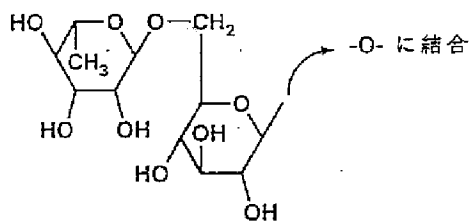
$R_{33} \sim R_{36}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、もしくはアルキル基、

$R_{43} \sim R_{45}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

R_{50} : 水素原子、 t -ブトキシカルボニル基、もしくは

【0037】

【化8】



【0038】 R_{52} , R_{53} : 同一でも異なっても良く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくは

はアリール基、

$R_{54} \sim R_{57}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

10 Y : $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z , B : 単結合、もしくは $-O-$ 、

A : メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E : 単結合、もしくはオキシメチレン基、

$a \sim z$, $a1 \sim y1$: 複数の時、 \bigcirc 内の基は同一または異なってもよい、

$a \sim q$, $s, t, v, g1 \sim i1, k1 \sim m1, o1, q1, s1, u1$: 0もしくは1~5の整数、

20 $r, u, w, x, y, z, a1 \sim f1, p1, r1, t1, v1 \sim x1$: 0もしくは1~4の整数、

$j1, n1, z1, a2, b2, c2, d2$: 0もしくは1~3の整数、 $z1, a2, c2, d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

$y1$: 3~8の整数、

$(a+b), (e+f+g), (k+l+m), (q+r+s), (w+x+y), (c1+d1), (g1+hl+i1+j1), (ol+p1), (s1+t1) \geq 2$ 、

$(j1+n1) \leq 3$ 、

$(r+u), (w+z), (x+a1), (y+b1), (c1+e1), (d1+f1), (p1+r1), (t1+v1), (x1+w1) \leq 4$

、但し一般式[V]の場合は $(w+z), (x+a1) \leq 5$ 、

30 $(a+c), (b+d), (e+h), (f+i), (g+j), (k+n), (l+o), (m+p), (q+t), (s+v), (g1+k1), (hl+l1), (i1+m1), (ol+q1), (s1+u1) \leq 5$ 、

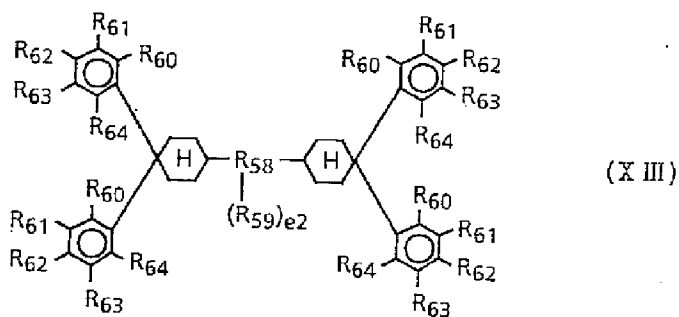
を表す。

【0039】

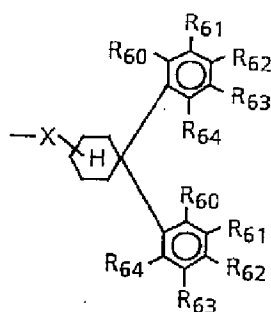
【化9】

19

20



ここで、

R₅₈ : 有機基、単結合、-S-、-SO- もしくはR₅₉ : 水素原子、一価の有機基 もしくは

R₆₀~R₆₄: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基、但し、少なくとも2つは-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

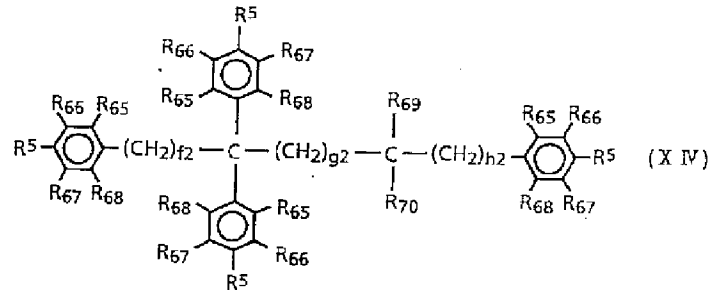
X : 2価の有機基、

e2 : 0もしくは1、

を表す。

【0040】

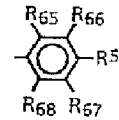
【化10】



ここで、

R₆₅~R₆₈: 同一でも異なっても良く水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R₆₉, R₇₀: 水素原子、アルキル基もしくは



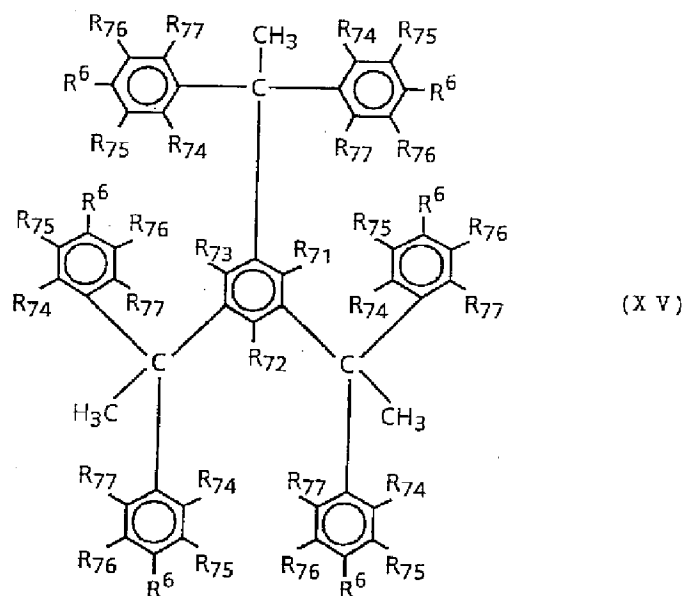
R₅: 少なくとも2つは-O-R⁰-COO-A⁰基もしくは-O-B⁰基であり、その他は水酸基である、

f₂, h₂, g₂: 0もしくは1~5の整数

を表す。

【0041】

【化11】



ここで、

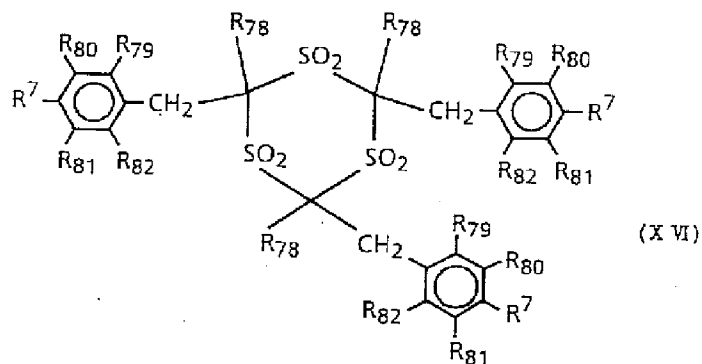
R71~R77: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R6 : 少なくとも2つは-O-R0-COO-A0基もしくは-O-B0基であり、その他は水酸基である、

を表す。

25

26



ここで、

R_{78} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R_{79} \sim R_{82}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

R_7 : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-A^0$ 基もしくは $-O-B^0$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

20

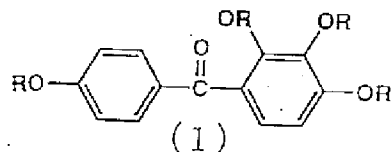
【0043】 好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0045】

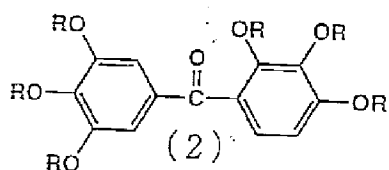
【化14】

【0044】

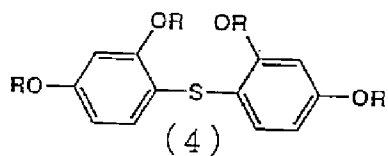
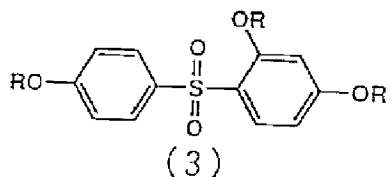
【化13】



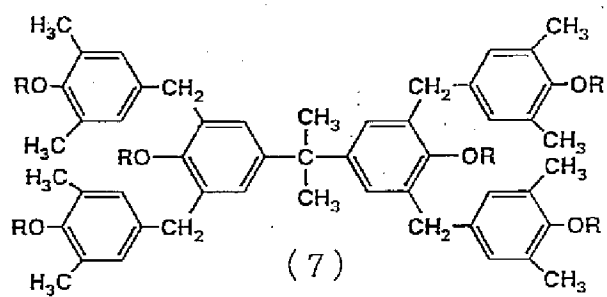
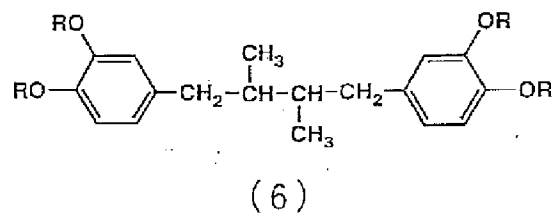
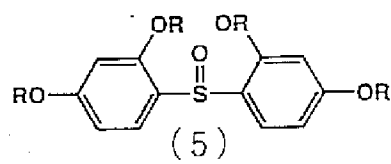
30



40



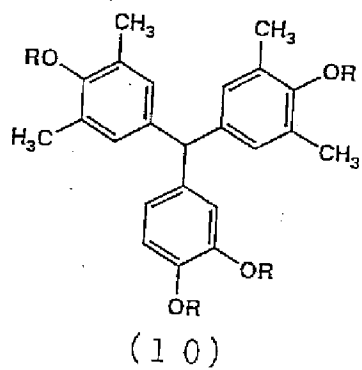
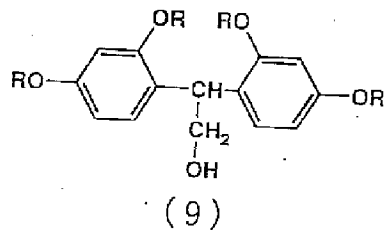
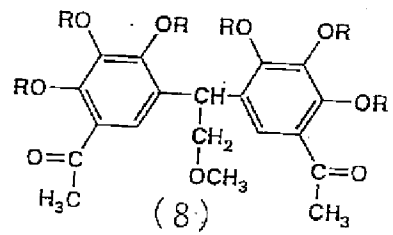
50



【0046】

【化15】

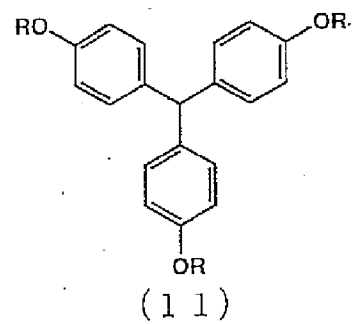
29



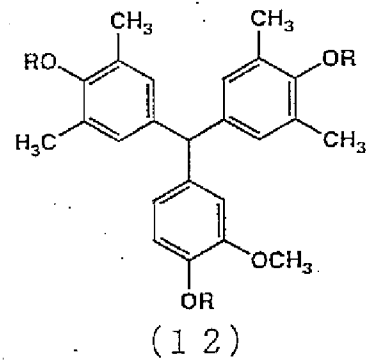
【0047】

【化16】

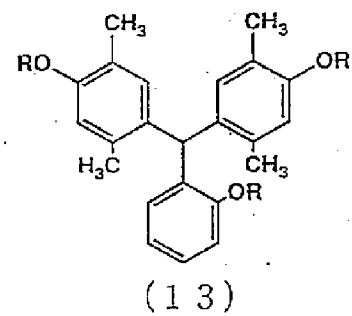
30



10



20



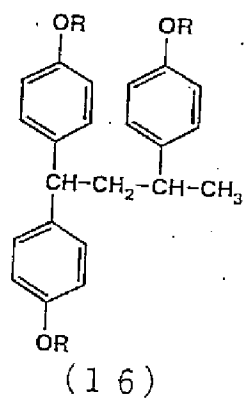
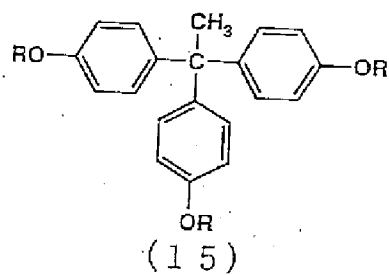
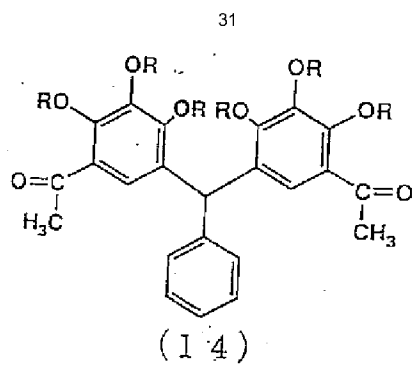
30

【0048】

【化17】

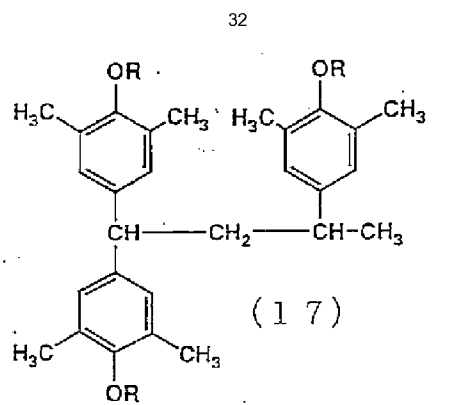
40

50

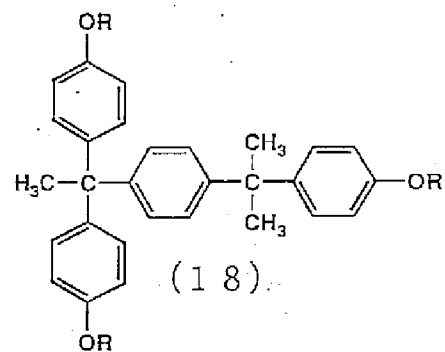


【0049】

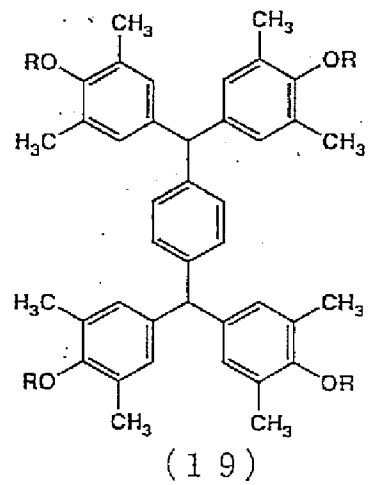
【化18】



10



20



30

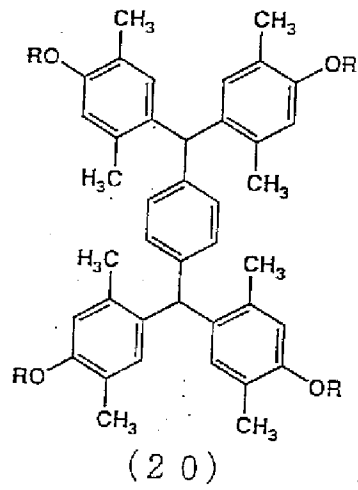
【0050】

【化19】

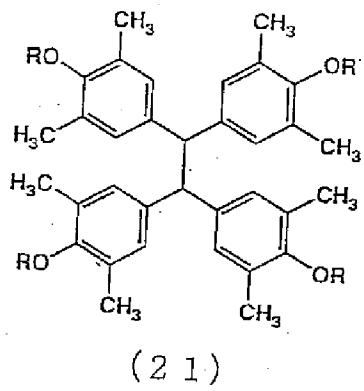
40

50

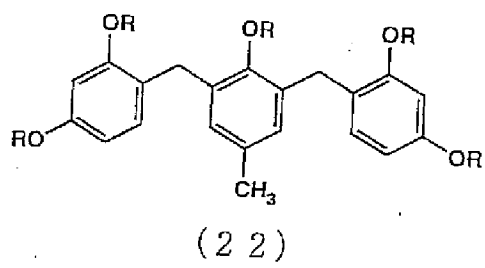
33



(20)



(21)

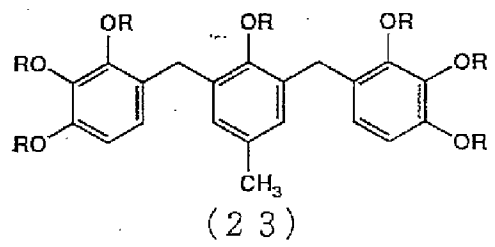


(22)

【0051】

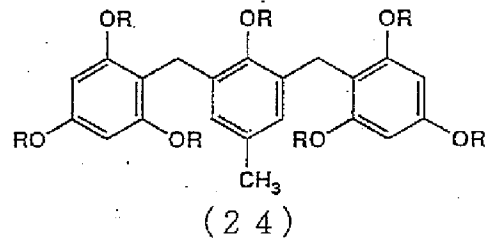
【化20】

34



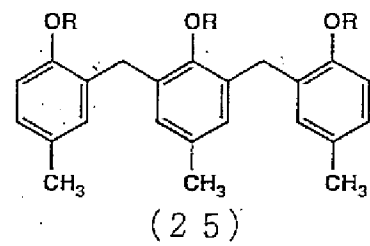
(23)

10



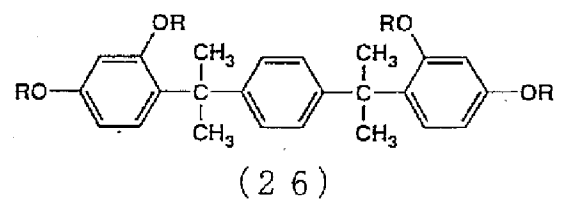
(24)

20



(25)

30



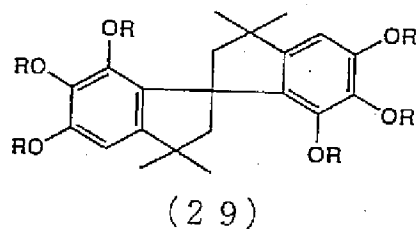
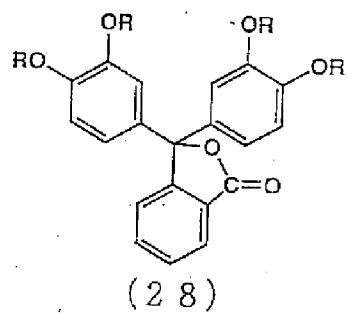
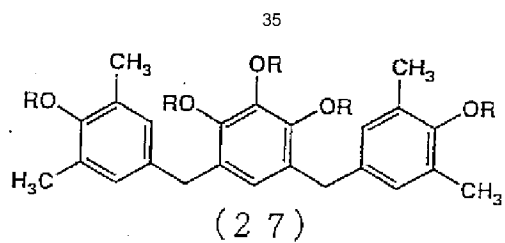
(26)

【0052】

【化21】

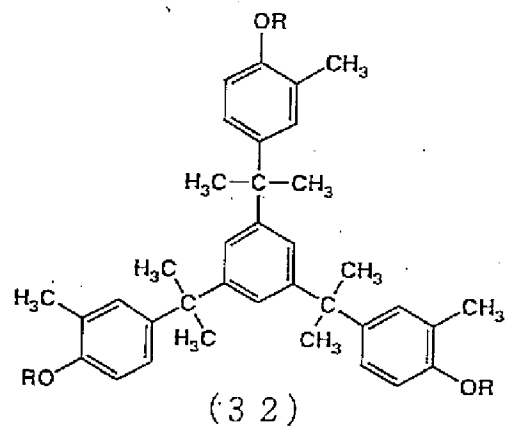
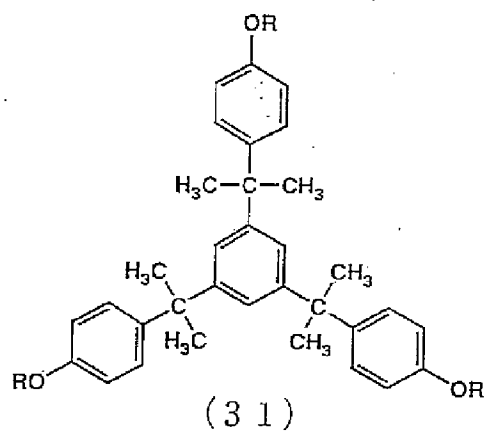
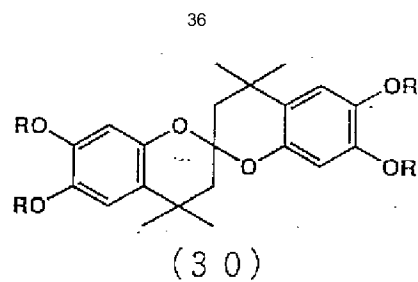
40

50



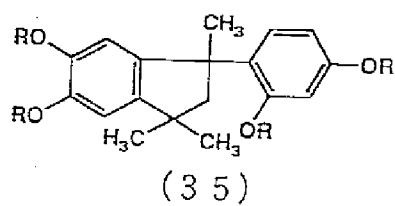
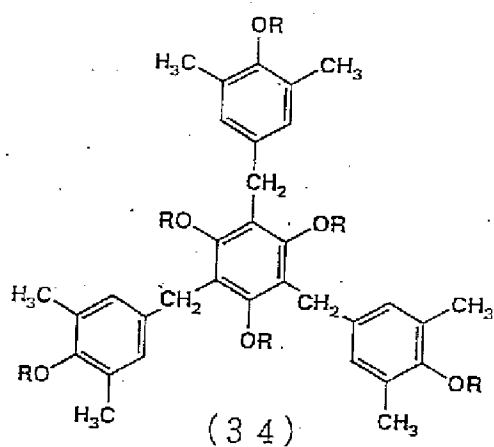
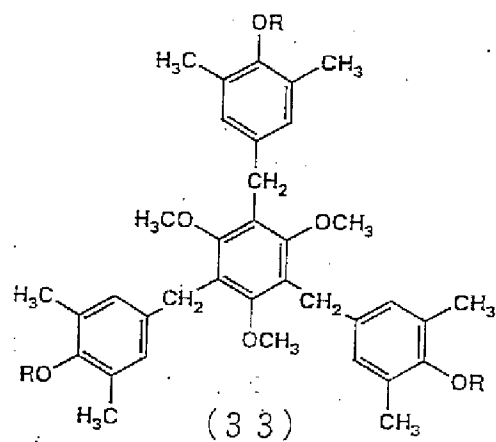
【0053】

【化22】



【0054】

【化23】

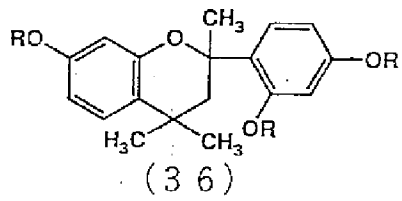


【0055】

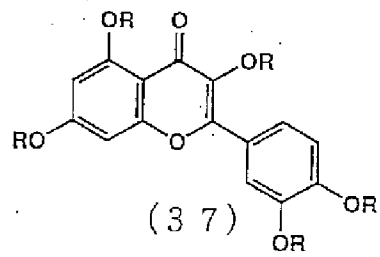
【化24】

39

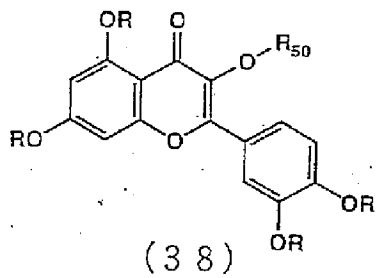
40



【0056】
【化25】

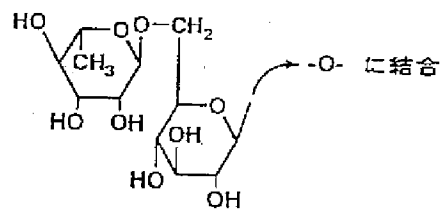


10



20

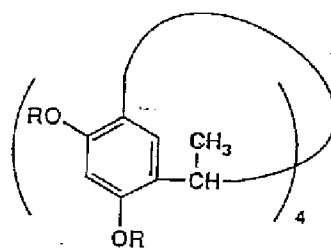
但し、R₅₀：



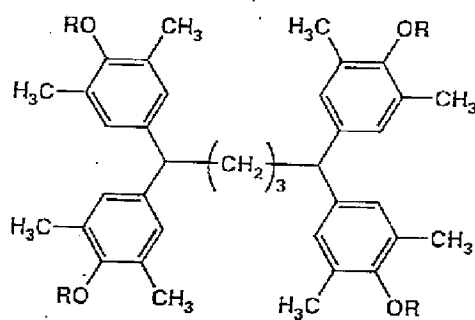
30

40

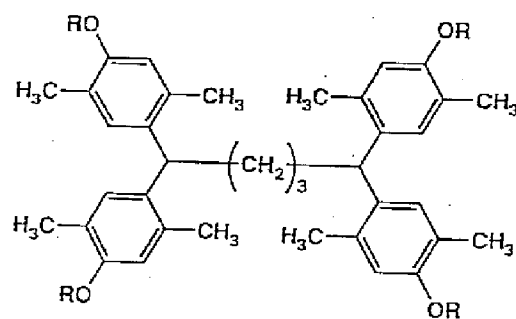
50



(39)



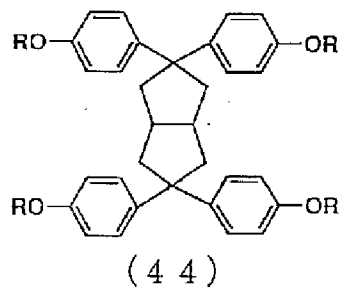
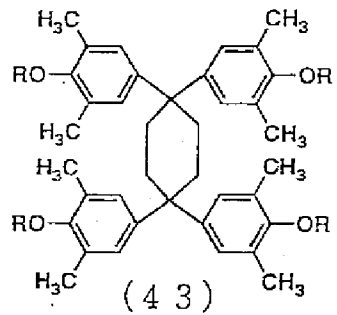
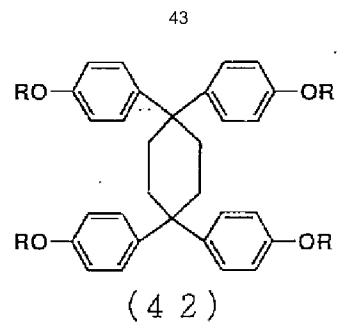
(40)



(41)

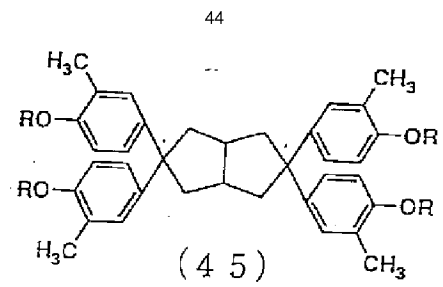
【0057】

【化26】

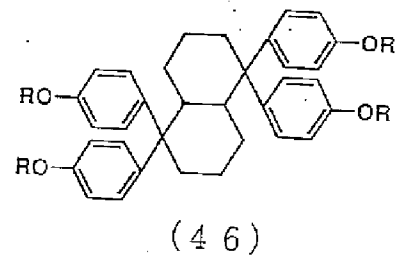


【0058】

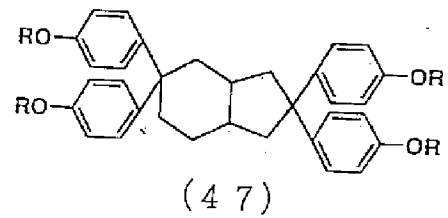
【化27】



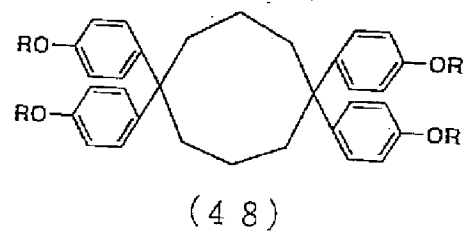
10



20



30

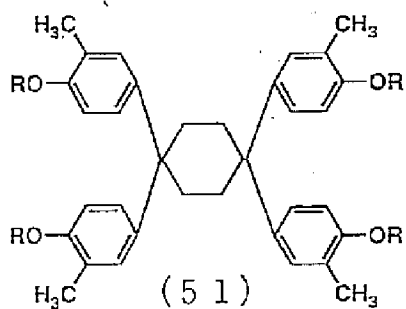
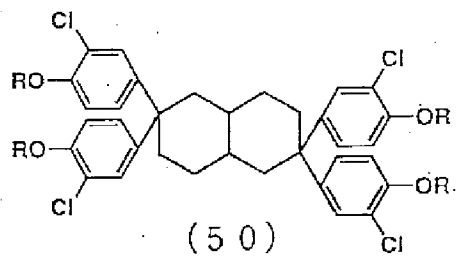
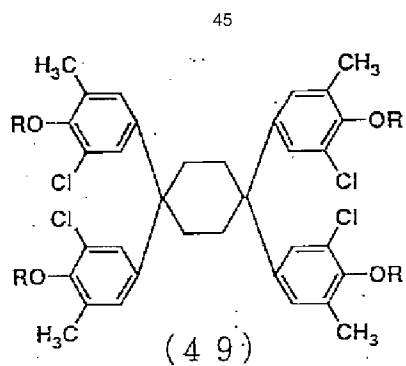


【0059】

【化28】

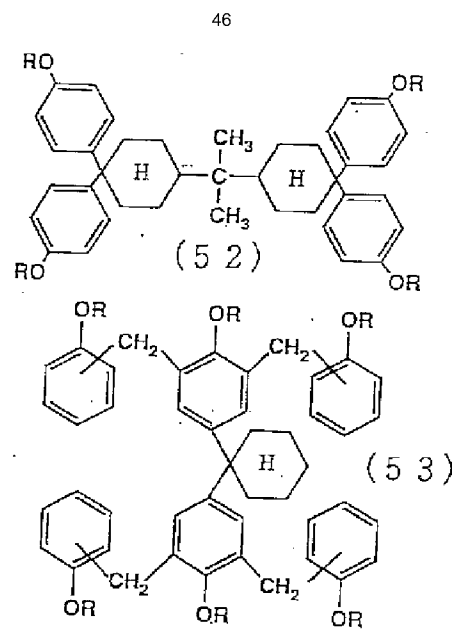
40

50

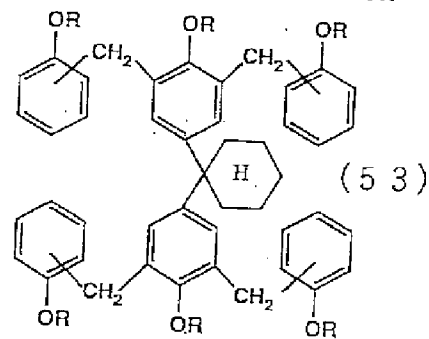


【0060】

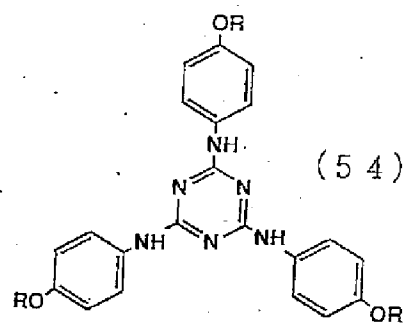
【化29】



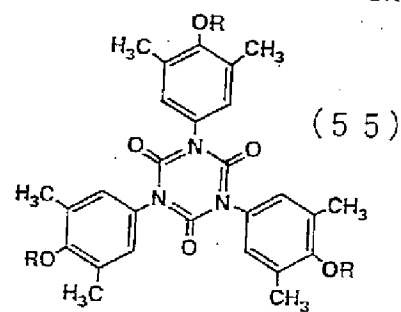
10



20



30

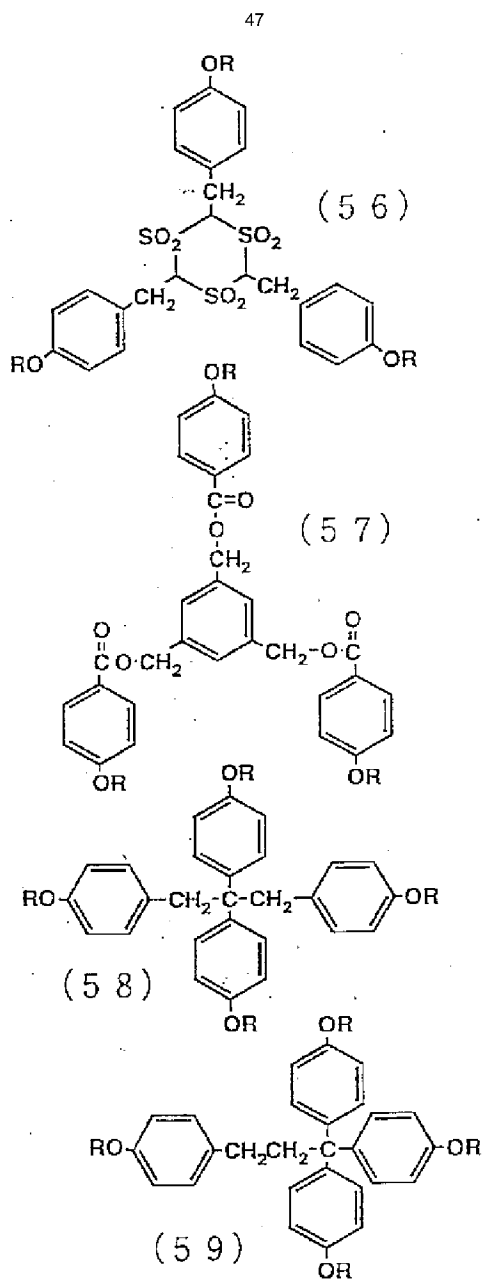


【0061】

【化30】

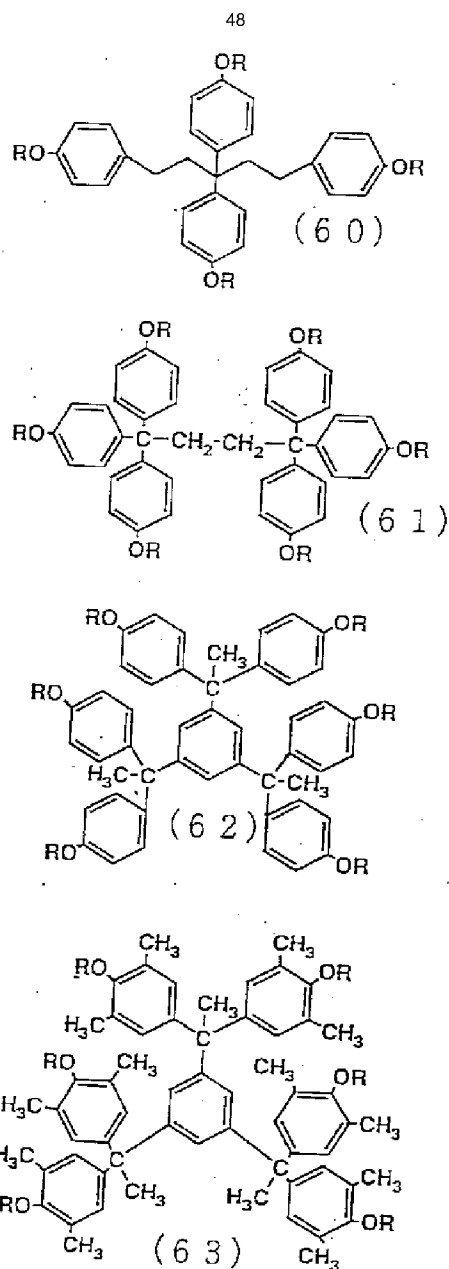
40

50



【0062】


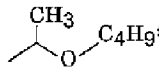
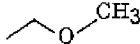
【化31】



【0063】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0064】

【化32】

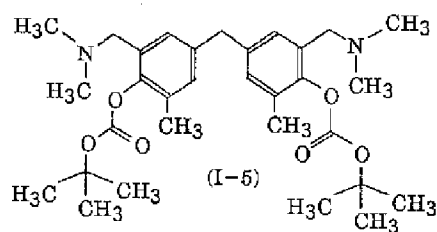
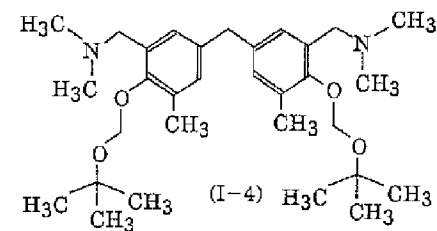
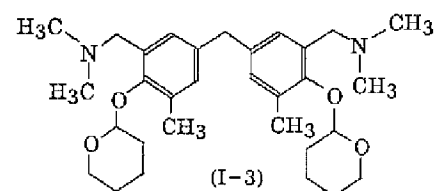
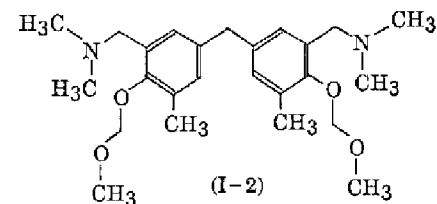
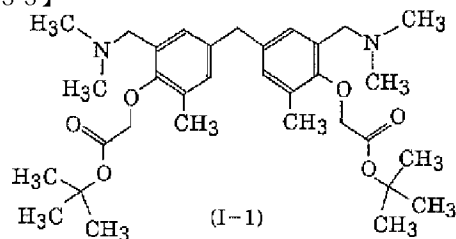
-CH₂-COO-C(CH₃)₂C₆H₅、-CH₂-COO-C₄H₉^t、-COO-C₄H₉^t、、C₄H₉^tもしくは 

【0065】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。また、化合物中のRの部分に置換していてもよい。但し、Rすべてが塩基性基で置換されることはない。上記、一般式〔I〕～〔XVI〕

で表される化合物、及び化合物骨格(1)～(63)において、塩基性基はこれらの化合物のいずれの置換位置にも結合していてもよい。これらの塩基性窒素含有溶解阻止化合物の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

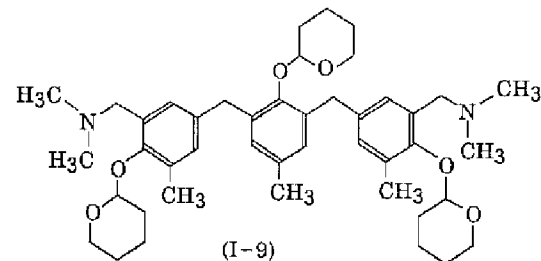
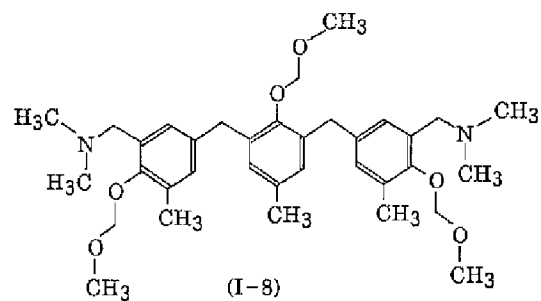
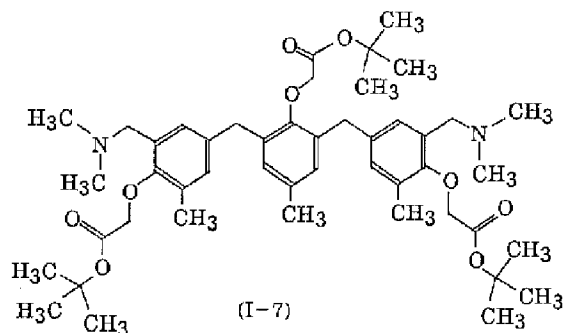
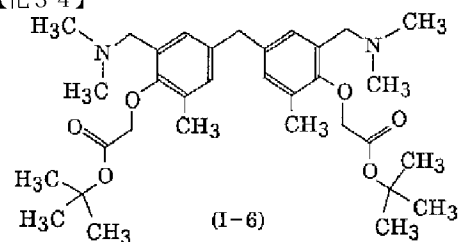
【0066】

【化33】



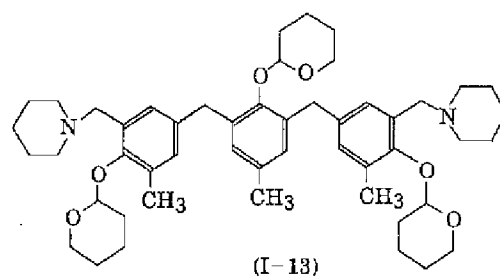
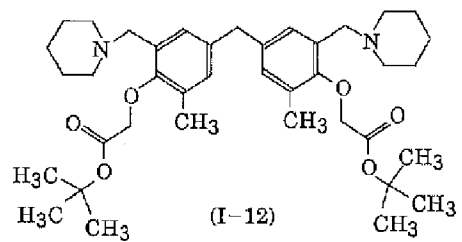
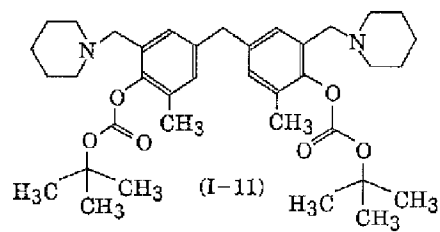
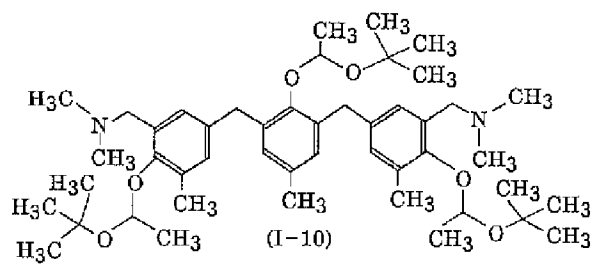
【0067】

【化34】



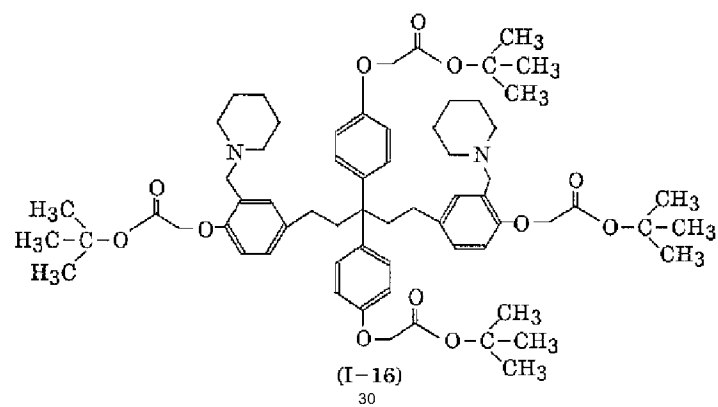
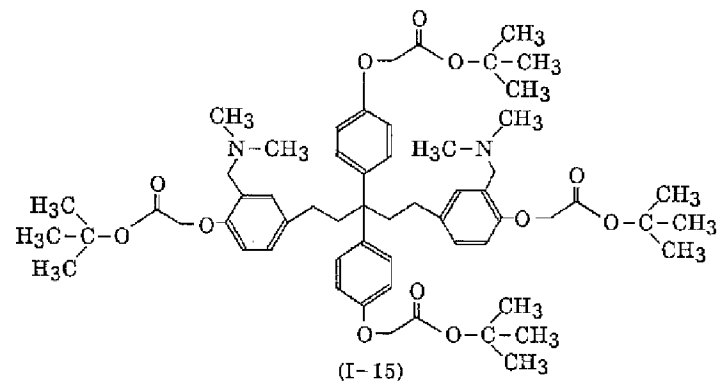
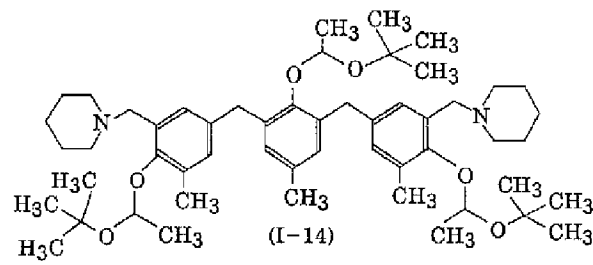
【0068】

【化35】



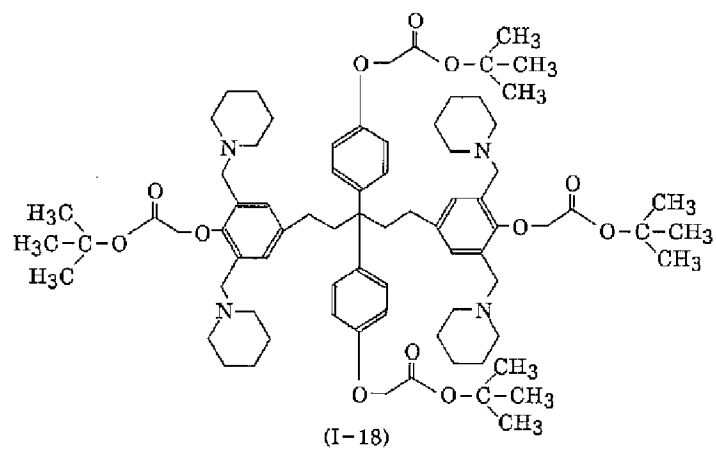
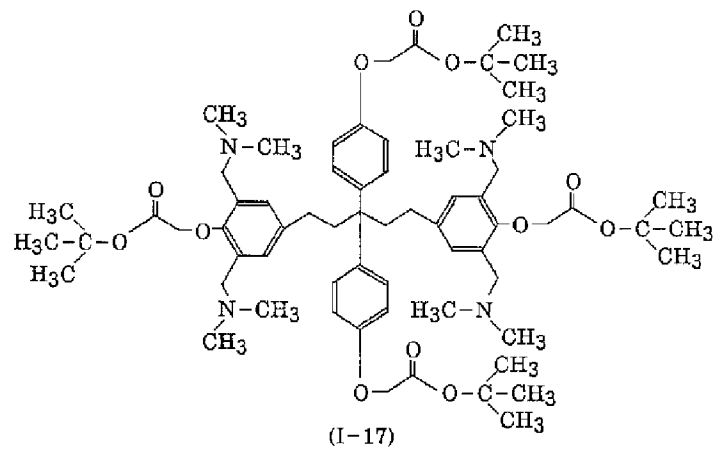
【0069】

【化36】



【0070】

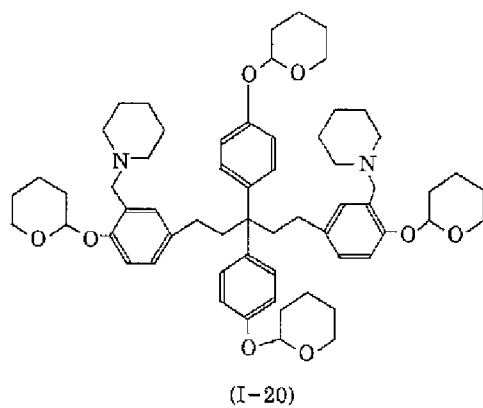
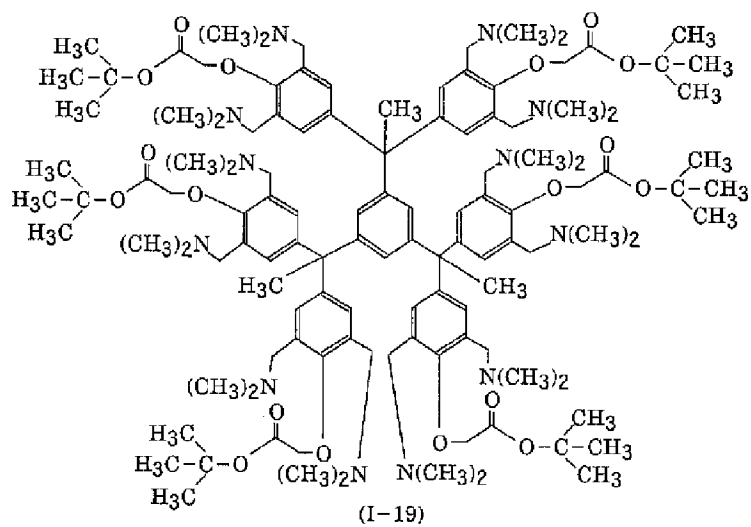
【化37】



【0071】

【化38】

58

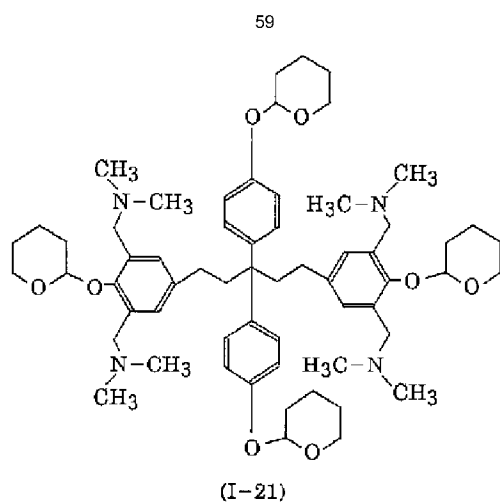


【0 0 7 2】

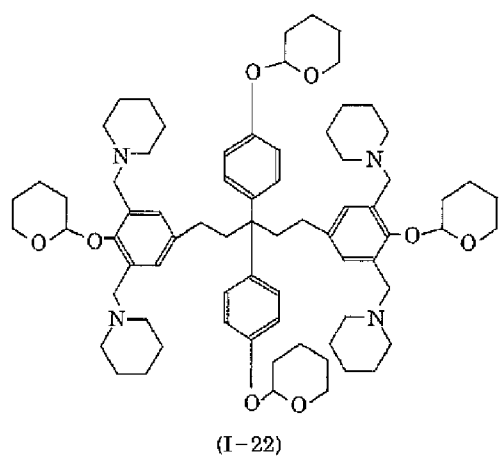
【化39】

【0073】

【化40】



10



20

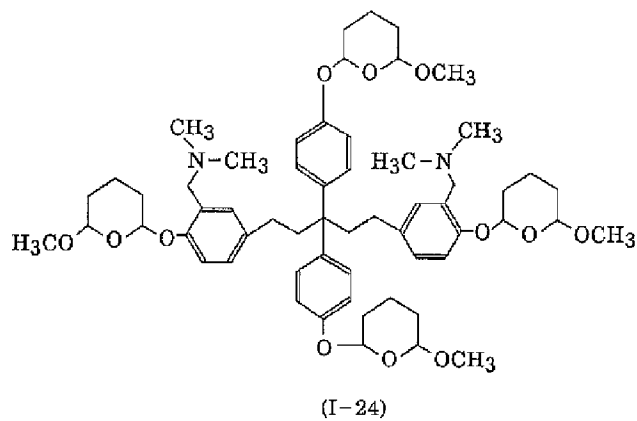
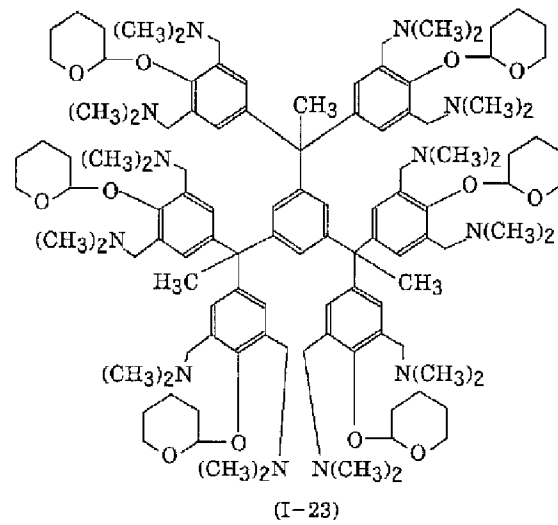
30

40

50

61

62



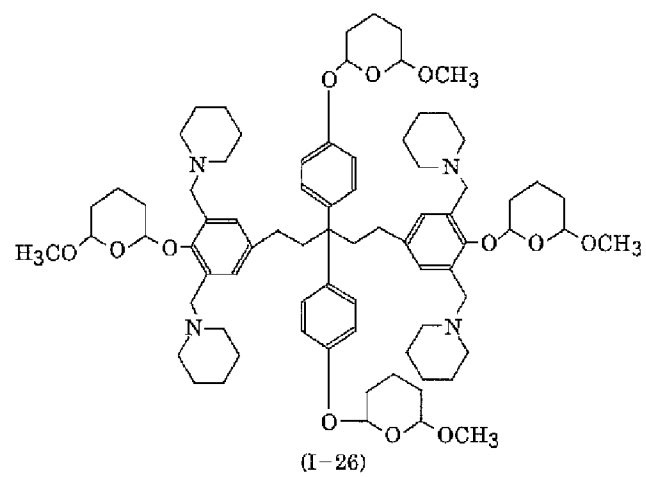
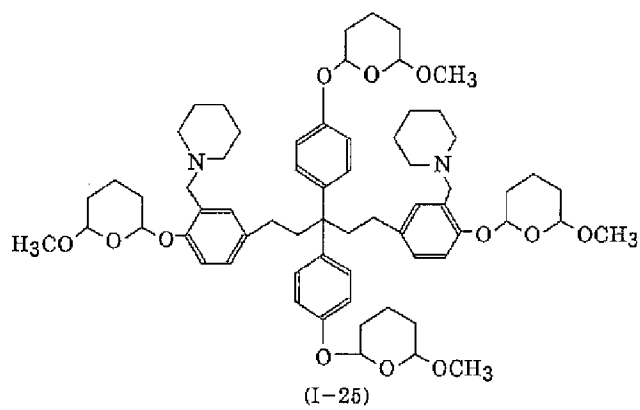
【0074】

【化41】

30

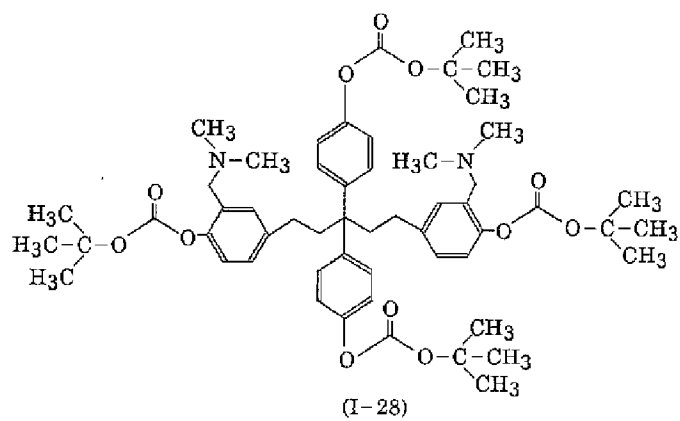
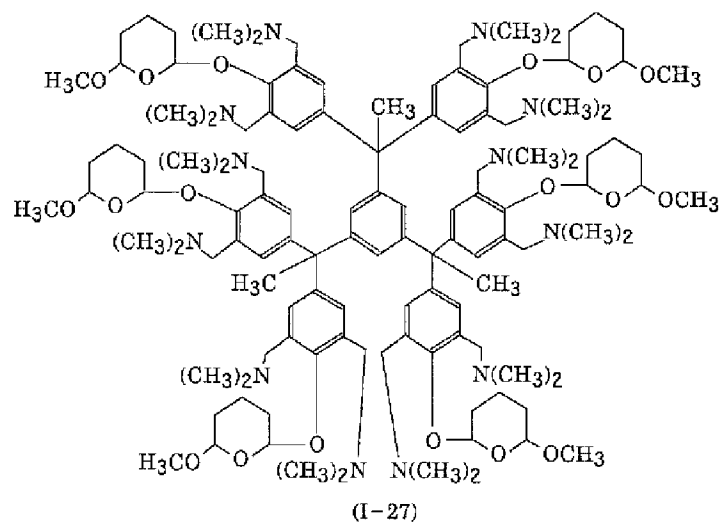
40

50



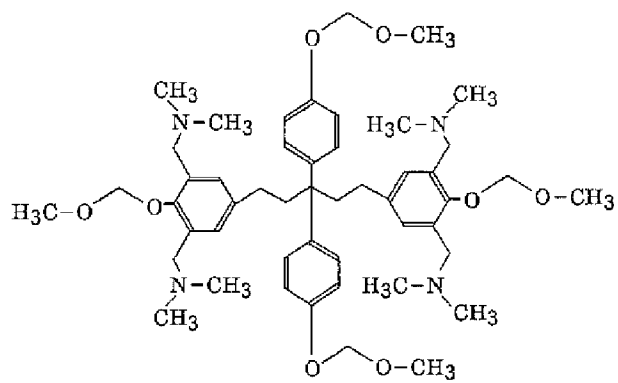
【0075】

【化42】

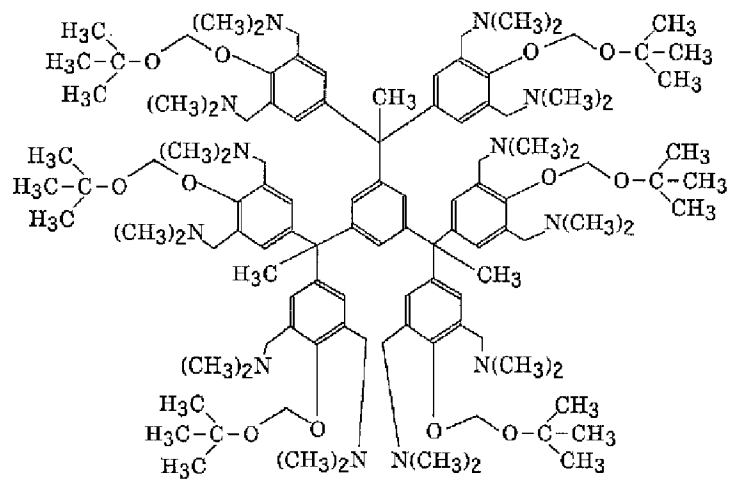


【0076】

【化43】



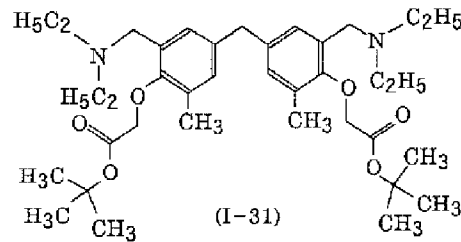
(I-29)



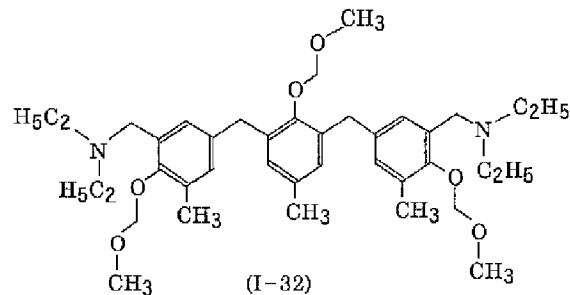
(I-30)

【0077】

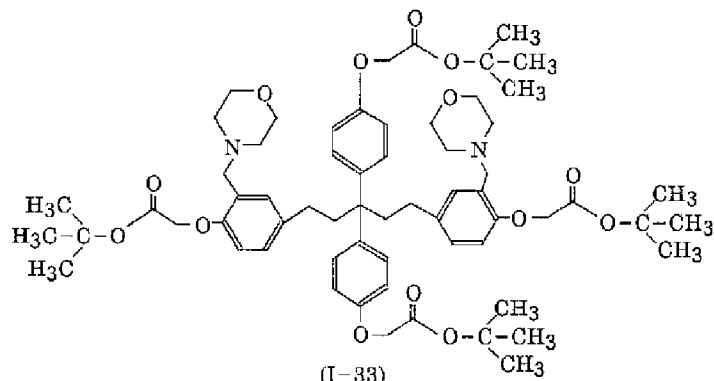
【化44】



(I-31)



(I-32)



(I-33)

【0078】本発明に用いられる塩基性窒素含有溶解阻止化合物の合成法としては、例えば、上記のようなフェノール性化合物と2級アミン化合物及びアルデヒド類又はケトン化合物と反応させて塩基性基を導入した化合物を得て、ついでフェノール性水酸基を酸分解性保護基で保護することにより得られる。上記フェノール性化合物に塩基性基を導入する方法としては、特願平7-136535号に記載のフェノール化合物に2級アミン化合物を導入したアミノメチル化物の合成法と同様の方法が挙げられる。また、塩基性基をフェノール性水酸基に置換する場合、各種縮合方法を用いて合成することができる。なお、この他塩基性基を導入できる方法であれば、この方法に限らない。上記塩基性窒素含有溶解阻止化合物の感光性組成物中（塗布溶媒を除く）の添加量としては、後述する酸発生化合物の量により適宜設定することができ、好ましくは酸発生化合物と溶解阻止化合物中の塩基性窒素の含有モル比が、1/2～100/1に設定し、より好ましくは1/2～50/1、更に好ましくは1/1～20/1、特に好ましくは2/1～10/1に設定する。

【0079】水不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂（以

下、アルカリ可溶性樹脂ともいう）本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物（例えば、5～30モル%のO-メチル化物、O-（1-メトキシ）エチル化物、O-（1-エトキシ）エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-（t-ブトキシカルボニル）メチル化物等）もしくはO-アシル化物（例えば、5～30モル%のo-アセチル化物、O-（t-ブトキシ）カルボニル化物等）、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラック樹脂及びo-ポリヒドロ

キシスチレン、*m*-ポリヒドロキシスチレン、*p*-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部*O*-アルキル化、もしくは*O*-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0080】所定のモノマーとしては、フェノール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-エチルフェノール、*p*-*t*-ブチルフェノール、*p*-オクチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、*p*-メトキシフェノール、*m*-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、*m*-エトキシフェノール、*p*-エトキシフェノール、*m*-プロポキシフェノール、*p*-プロポキシフェノール、*m*-ブトキシフェノール、*p*-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0081】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール体等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。

【0082】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまう。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、50~97重量%、好ましくは60~90重量%である。

【0083】活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物

本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

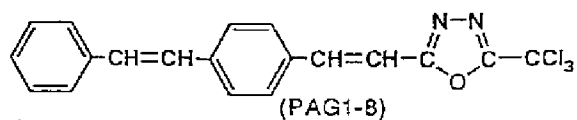
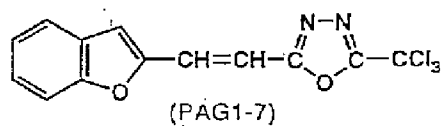
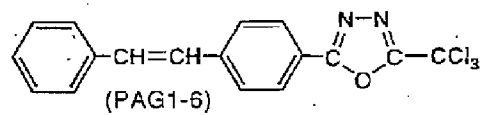
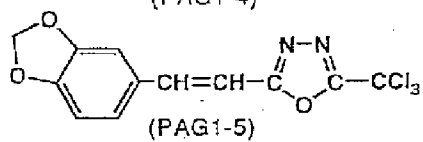
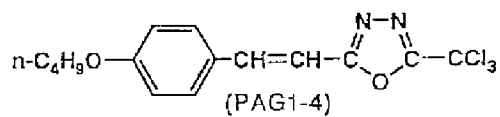
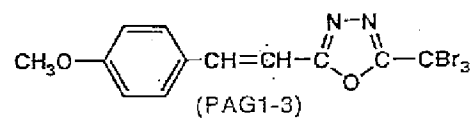
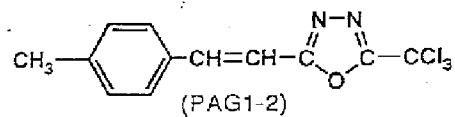
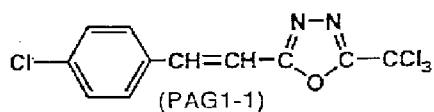
【0084】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr.Sci.Eng., 18, 387 (1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423 (1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140,140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31 (1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055 (1978)、W.R.Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789 (1984)、J.V.Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279 (1985)、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141 (1981)、J.V.Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877 (1979)、欧州特許第370,693号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307 (1977)、J.V.Crivello et al,

40

【化 4 5】

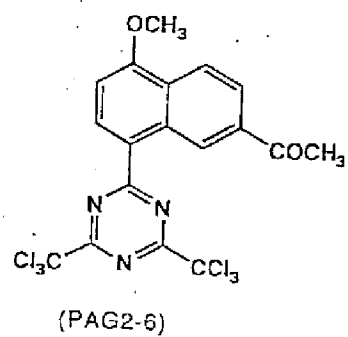
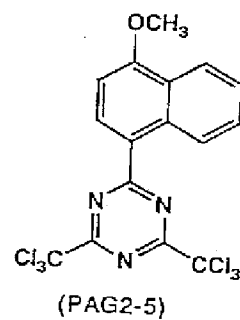
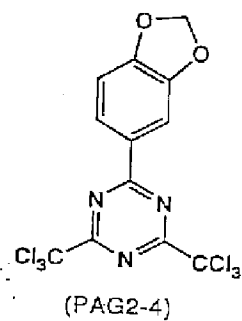
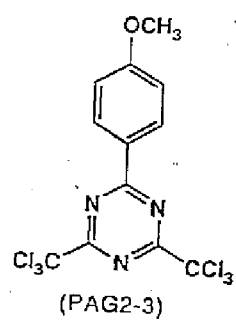
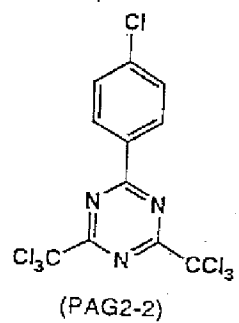
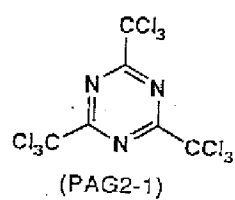


【化 4 6】



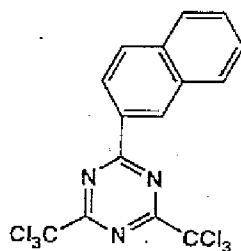
【0091】

【化47】

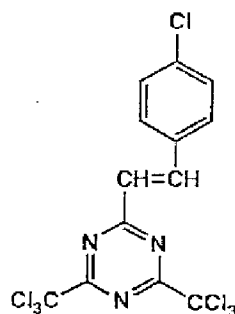


【0092】

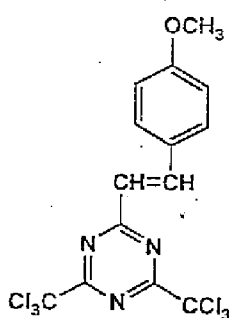
【化48】



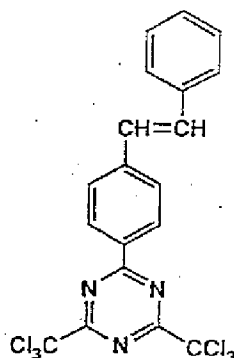
(PAG2-7)



(PAG2-9)



(PAG2-8)

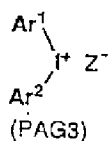


(PAG2-10)

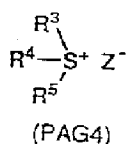
【0093】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0094】

【化49】



(PAG3)



(PAG4)

【0095】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0096】 R^3 、 R^4 、 R^5 は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。ここで、好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ

基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

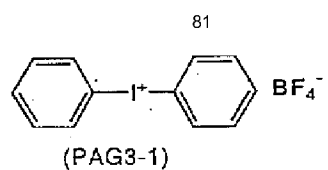
【0097】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0098】また R^3 、 R^4 、 R^5 のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

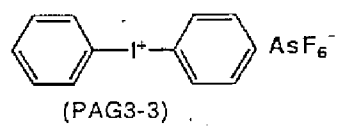
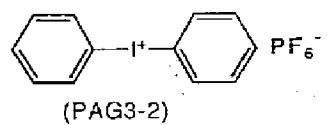
【0099】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0100】

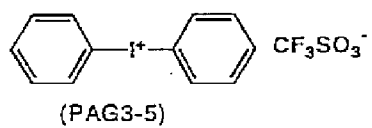
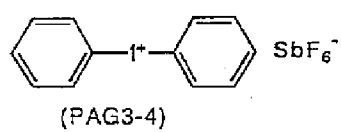
【化50】



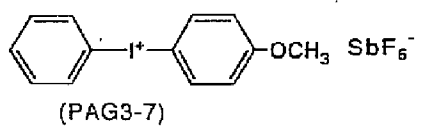
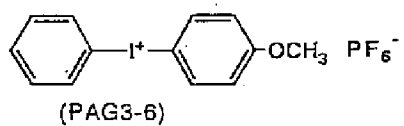
【0101】
【化51】



10



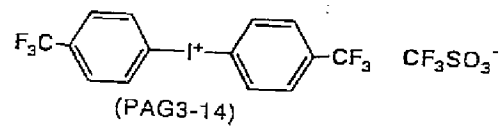
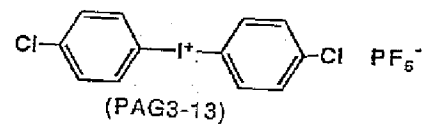
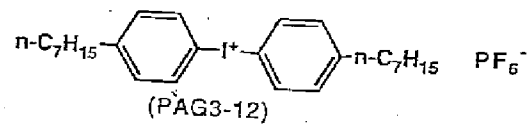
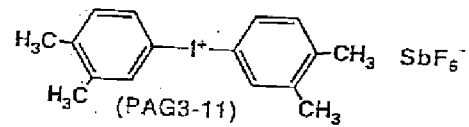
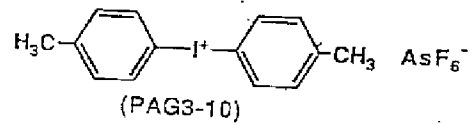
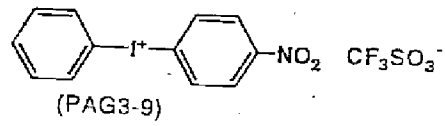
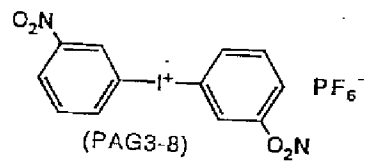
20



30

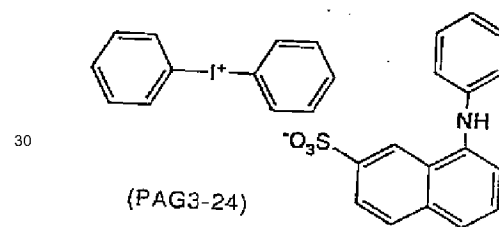
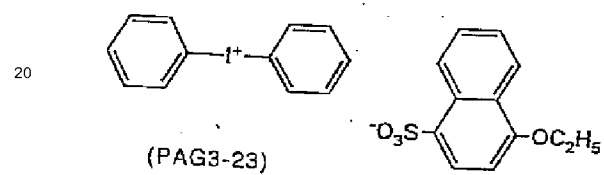
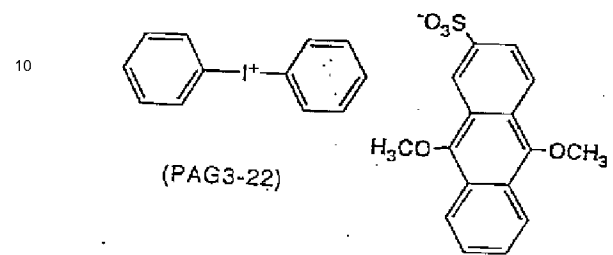
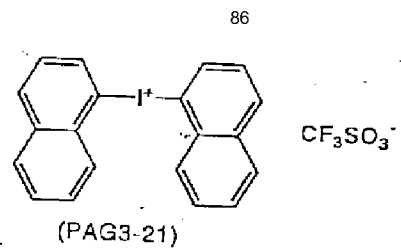
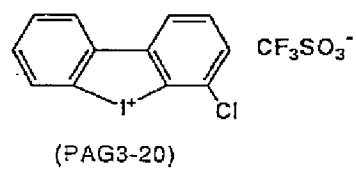
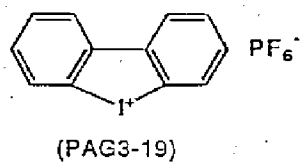
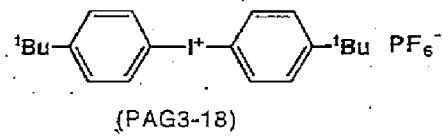
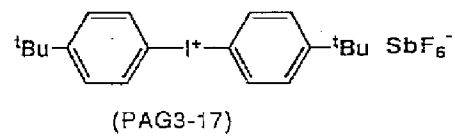
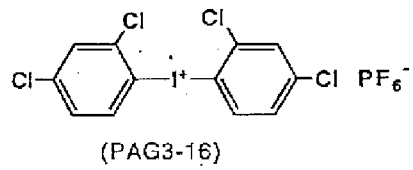
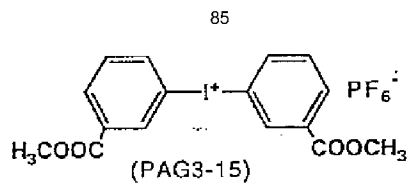
40

50



【0102】

【化52】



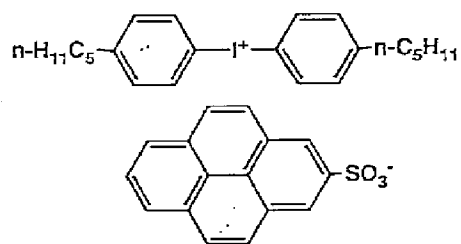
【0103】

【化53】

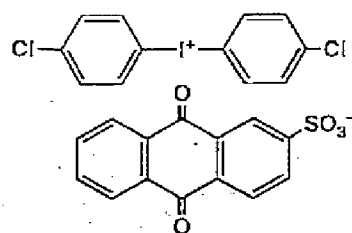
【0104】

【化54】

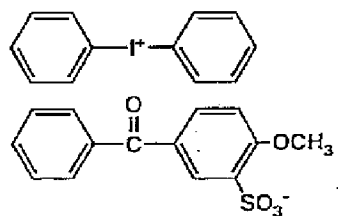
87



(PAG3-25)



(PAG3-26)

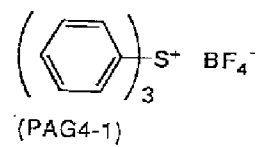


(PAG3-27)

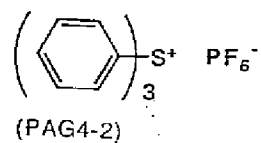
【0105】

【化55】

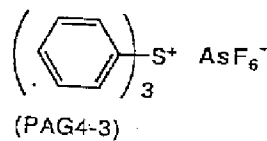
88



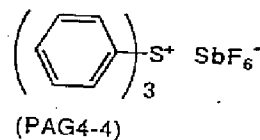
(PAG4-1)



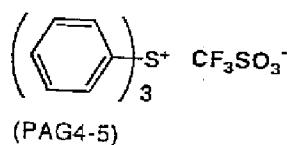
(PAG4-2)



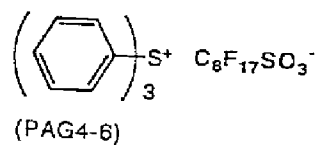
(PAG4-3)



(PAG4-4)



(PAG4-5)



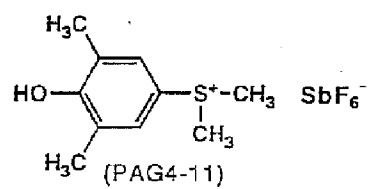
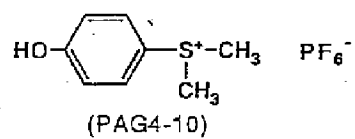
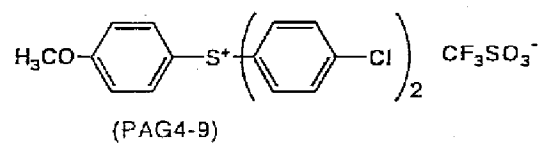
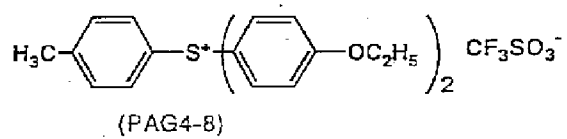
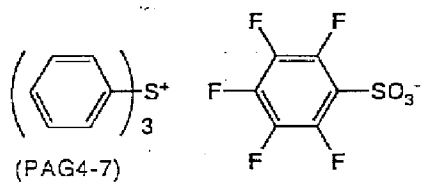
(PAG4-6)

【0106】

【化56】

40

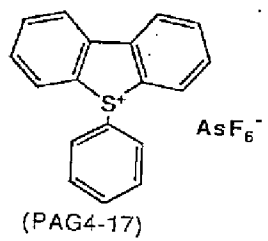
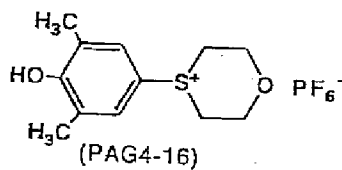
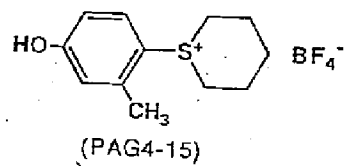
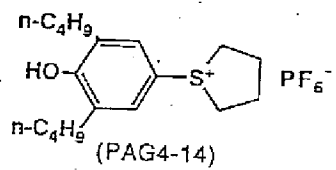
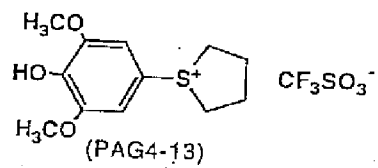
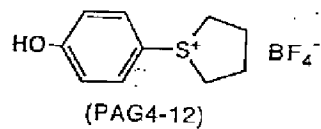
50



【0107】

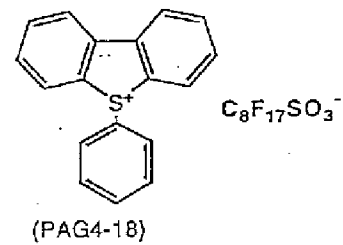
【化57】

91

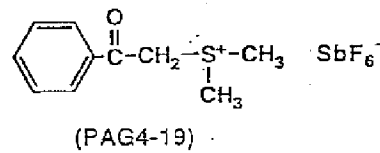


92

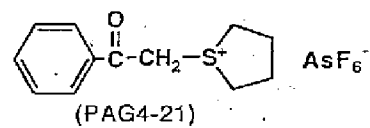
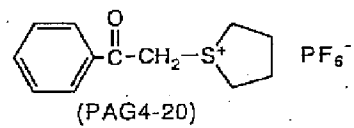
【0108】
【化58】



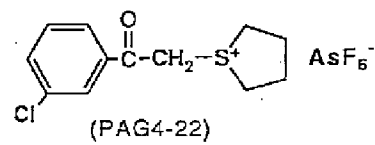
10



20



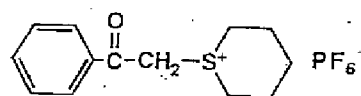
30



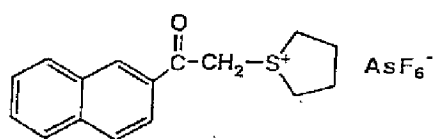
【0109】
【化59】

40

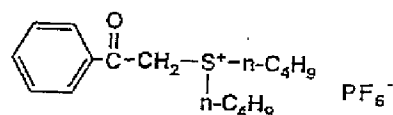
50



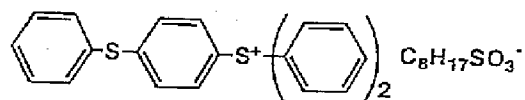
(PAG4-23)



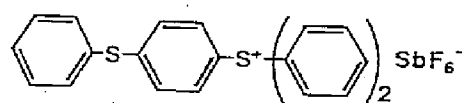
(PAG4-24)



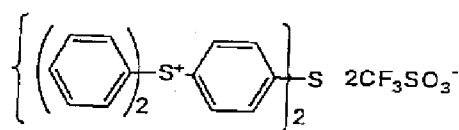
(PAG4-25)



(PAG4-26)



(PAG4-27)



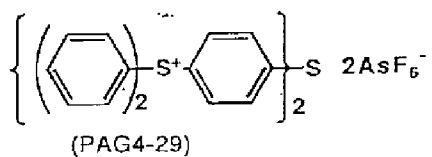
(PAG4-28)

【0110】

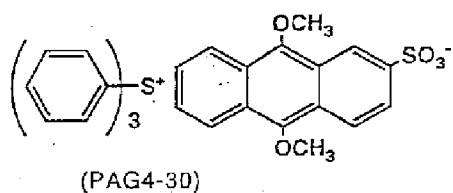
【化60】

95

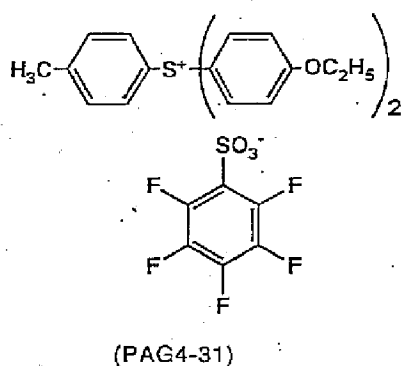
96



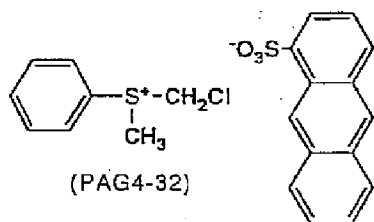
【0111】
【化61】



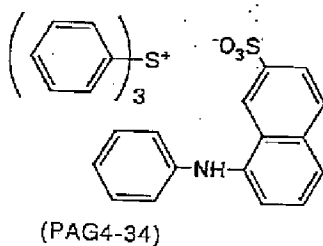
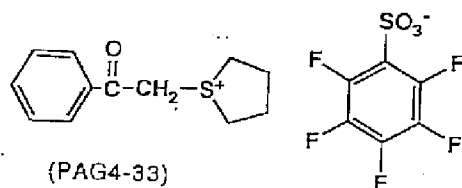
10



20



30



【0112】一般式 (PAG3)、(PAG4) で示される上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knap

czyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al,

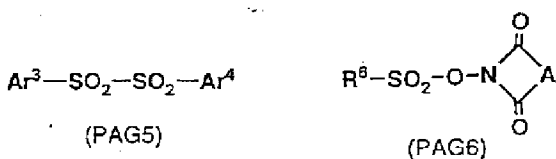
50

Bull.Soc.Chem.Belg., 73, 546, (1964)、H.M.Leicester、
J.Ame.Chem.Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Grivello et al、
J.Polym.Chem.Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,64
8号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記
載の方法により合成することができる。

【0113】(3)下記一般式(PAG5)で表される
ジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表される
イミノスルホネート誘導体。

【0114】

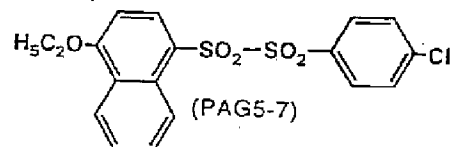
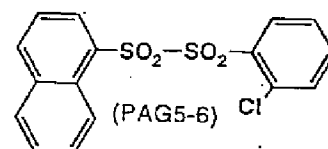
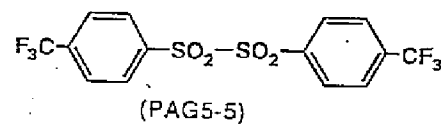
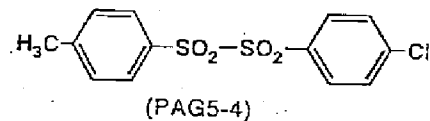
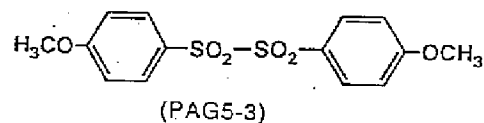
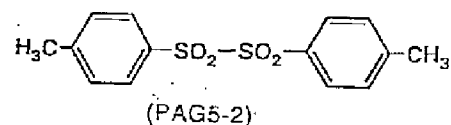
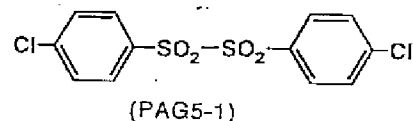
【化62】



【0115】式中 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは
未置換のアリール基を示す。 R^6 は置換もしくは未置
換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは
未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基
を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられる
が、これらに限定されるものではない。

【0116】

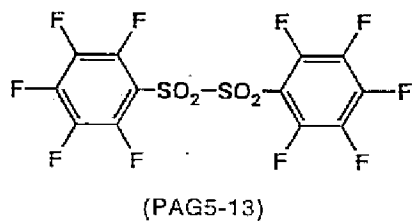
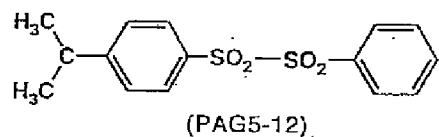
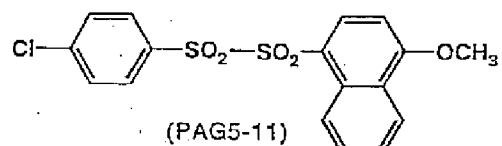
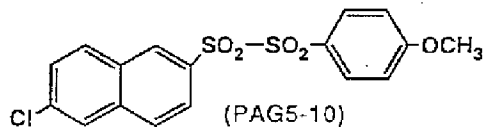
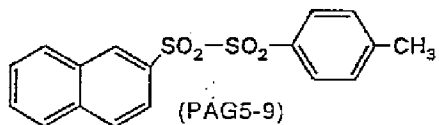
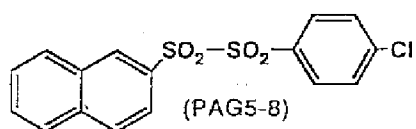
【化63】



【0117】

【化64】

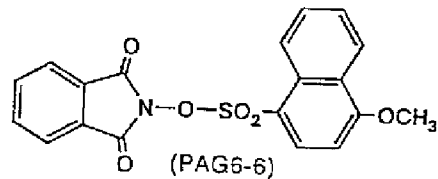
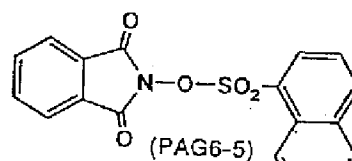
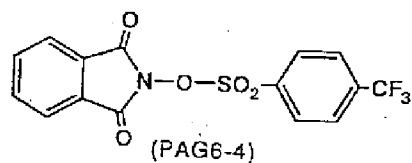
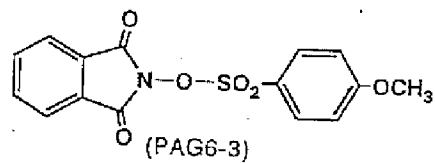
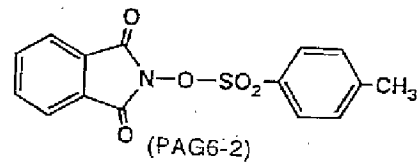
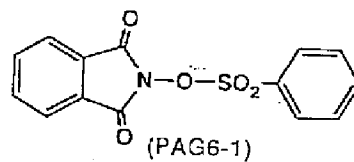
99



【0118】

【化65】

100



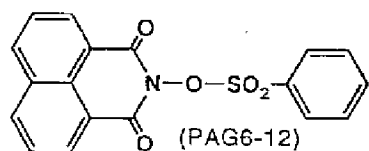
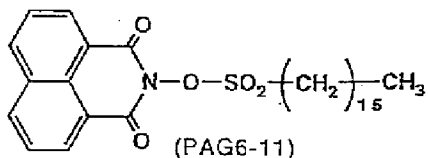
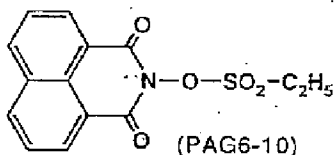
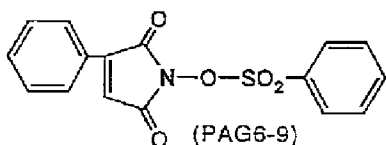
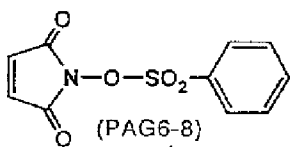
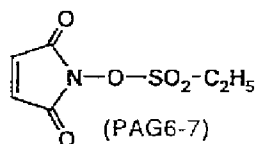
【0119】

【化66】

40

50

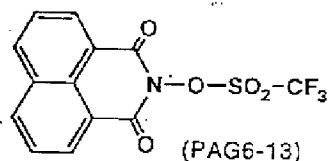
101



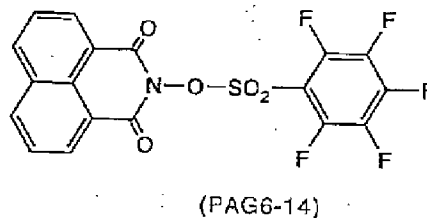
【0120】

【化67】

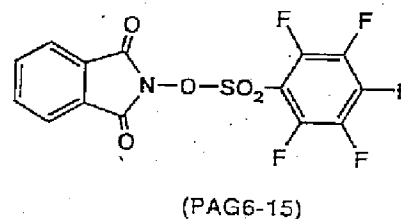
102



10



20



【0121】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。

【0122】本発明において、上述の塩基性窒素含有溶解阻止化合物とともに、下記に示するような酸分解性溶解阻止化合物を用いることが好ましい。これにより、一層ディスクリミネーションが向上し、解像力が向上する点で好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分

解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。

【0123】なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経路結合原子数で示される。酸分解性基間の距離の具体的説明は前述したものと同じである。また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、
10 本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは500~2,500である。

【0124】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち —COO—A^0 、 —O—B^0 基を含む基としては、 $\text{—R}^0\text{—COO—A}^0$ 、又は —Ar—O—B^0 で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $\text{—C(R}^{\text{01}}\text{)(R}^{\text{02}}\text{)(R}^{\text{03}}\text{)}$ 、 $\text{—Si(R}^{\text{01}}\text{)(R}^{\text{02}}\text{)(R}^{\text{03}}\text{)}$ もしくは $\text{—C(R}^{\text{04}}\text{)(R}^{\text{05}}\text{)—O—R}^{\text{06}}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は —CO—O—A^0 基を示す。こ
20 こで、 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 、 R^{05} 、 R^0 、 Ar は前記と同義である。

【0125】酸分解性基としては、好ましくはシリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、ケタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミル
30 エステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基、アセタール基である。

【0126】酸分解性溶解阻止化合物としては、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上示した基、 $\text{—R}^0\text{—COO—A}^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護
50

した化合物が含まれる。

【0127】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0128】本発明において、好ましい酸分解性溶解阻止化合物としては、前述の一般式[I]~[XVI]で表される化合物、前述の好ましい化合物骨格(1)~(63)で、塩基性基を含まない化合物が挙げられる。

【0129】本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~50重量%であり、好ましくは5~35重量%の範囲である。

【0130】本発明において、2成分系あるいは2.5成分系の化学増幅型レジストにおいて用いられる活性光線または放射線により酸を発生する化合物としては、上記と同じものを用いることができる。また、2成分系あるいは2.5成分系の化学増幅型レジストにおいて用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好ましい基は、前記 —COOA^0 、 —O—B^0 基であり、更に好ましくは、 $\text{—R}^0\text{—COOA}^0$ 、又は —Ar—O—B^0 で示される基である。ここで A^0 は、 $\text{—C(R}^{\text{01}}\text{)(R}^{\text{02}}\text{)(R}^{\text{03}}\text{)}$ 、 $\text{—Si(R}^{\text{01}}\text{)(R}^{\text{02}}\text{)(R}^{\text{03}}\text{)}$ もしくは $\text{—C(R}^{\text{04}}\text{)(R}^{\text{05}}\text{)—O—R}^{\text{06}}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は —CO—O—A^0 基を示す
40 (R^0 、 $\text{R}^{\text{01}}\sim\text{R}^{\text{06}}$ 、及び Ar は前記と同義)。

【0131】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0132】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に —OH もしくは —COOH 、好ましくは $\text{—R}^0\text{—COOH}$ もしくは —Ar—OH 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例

えば、前記アルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

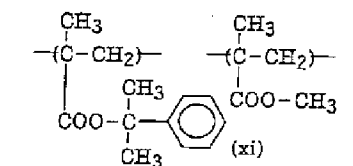
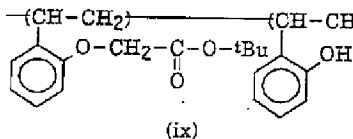
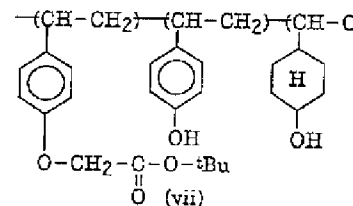
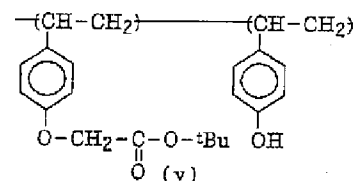
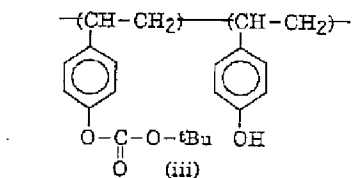
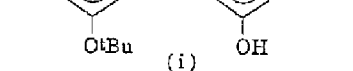
【0133】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 A/秒以上のものである(Aはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザ光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1 μm膜厚の248 nmでの透過率が20~80%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-

ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、水素化

ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置

換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの

一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレ



10

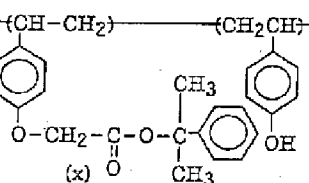
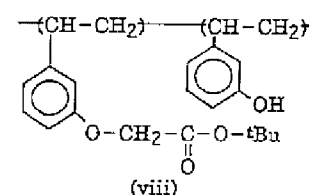
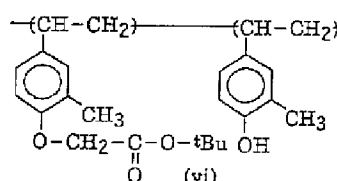
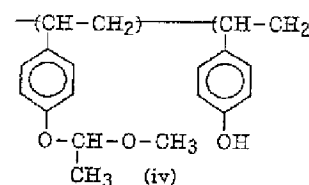
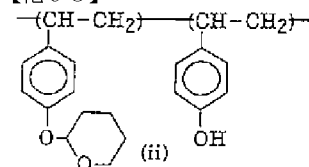
ン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0134】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に掲示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0135】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0136】

【化68】

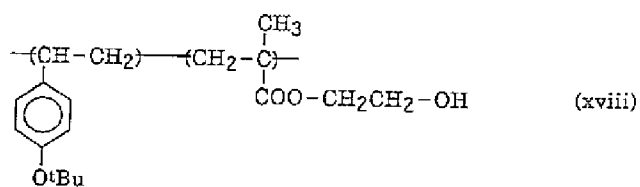
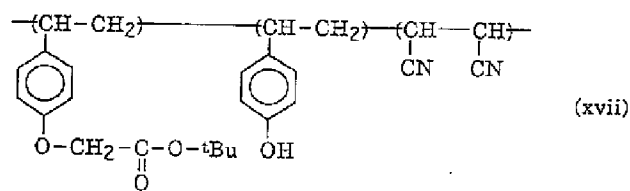
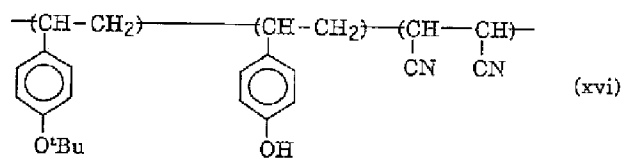
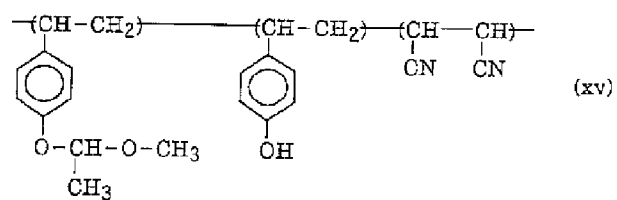
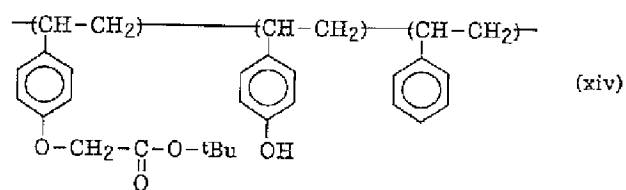
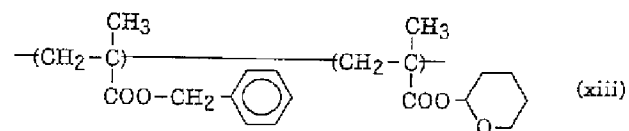


【0137】

【化69】

107

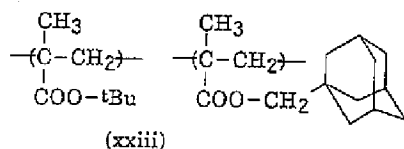
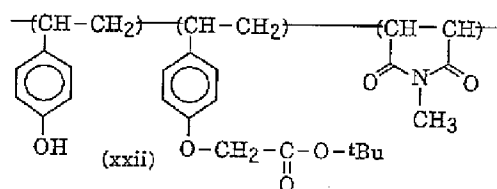
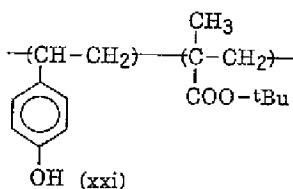
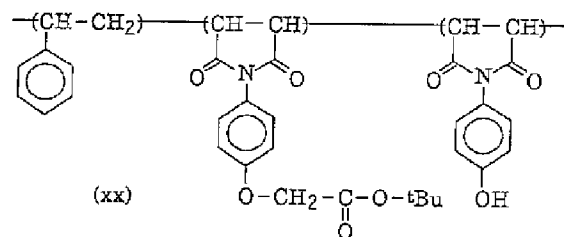
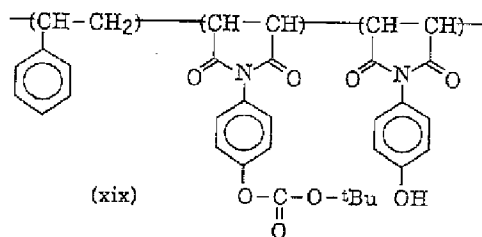
108



【0138】

【化70】

109



【0139】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01～0.5、より好ましくは0.05～0.40、更に好ましくは0.05～0.30である。 $B/(B+S) > 0.5$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0140】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000～50,000の範囲である。ここで、重量

110

平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0141】また、本発明における酸で分解し得る基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として40～99重量%、好ましくは60～95重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0142】本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-5

05（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバイオレット（C I 4 2 5 5 5）、メチルバイオレット（C I 4 2 5 3 5）、ローダミンB（C I 4 5 1 7 0 B）、マラカイトグリーン（C I 4 2 0 0 0）、メチレンブルー（C I 5 2 0 1 5）等を挙げることができる。

【0143】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物を i または g 線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p, p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、p, p' -テトラエチルエチルアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、アントラセン、ピレン、ペリレン、フェノチアジン、ベンジル、アクリジジオレンジ、ベンゾフラビン、セトフラビン-T、9, 10-ジフェニルアントラセン、9-フルオレノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、N-アセチル-p-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン1, 2-ベンズアンスラキノン、3-メチル-1, 3-ジアザ-1, 9-ベンズアンスロン、ジベンザルアセトン、1, 2-ナフトキノン、3, 3'-カルボニルビス（5, 7-ジメトキシカルボニルクマリン）及びコロネン等であるがこれらに限定されるものではない。

【0144】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレンジグリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレンジグリコールモノメチルエーテル、プロピレンジグリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0145】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、

ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレレート、ソルビタントリオレレート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301, EF303, EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171, F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430, FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローNo. 75, No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0146】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

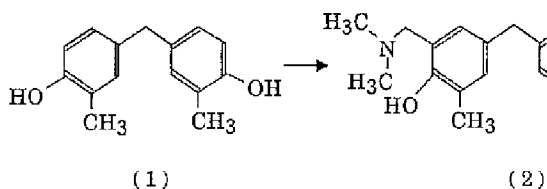
【0147】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0148】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0149】合成例1：窒素含有溶解阻止化合物（I-1）

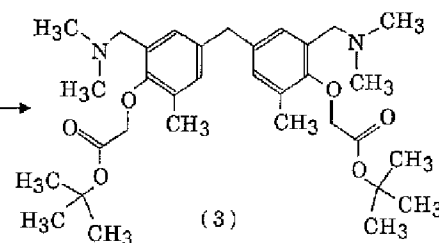
下記化合物（1）20g、50%ジメチルアミン水溶液79g、37%ホルマリン水溶液69gをエタノール150mlに溶解し、5時間加熱還流した。反応液を水2リットルに投入し、得られた粘稠物を水洗した後、下記



化合物（2）27.6gを得た。得られた化合物（2）をDMAc（N,N-ジメチルアセトアミド）100mlに溶解し、炭酸カリウム24.3g、プロモ酢酸-t-ブチル34.3gを添加し、120℃にて4時間加熱攪拌した。反応液を水3リットルにゆっくり投入し、得られた粉体を減圧濾過にて目的物（I-1）を41gで得た。構造はNMR、HPLCにて確認した。

【0150】

【化71】



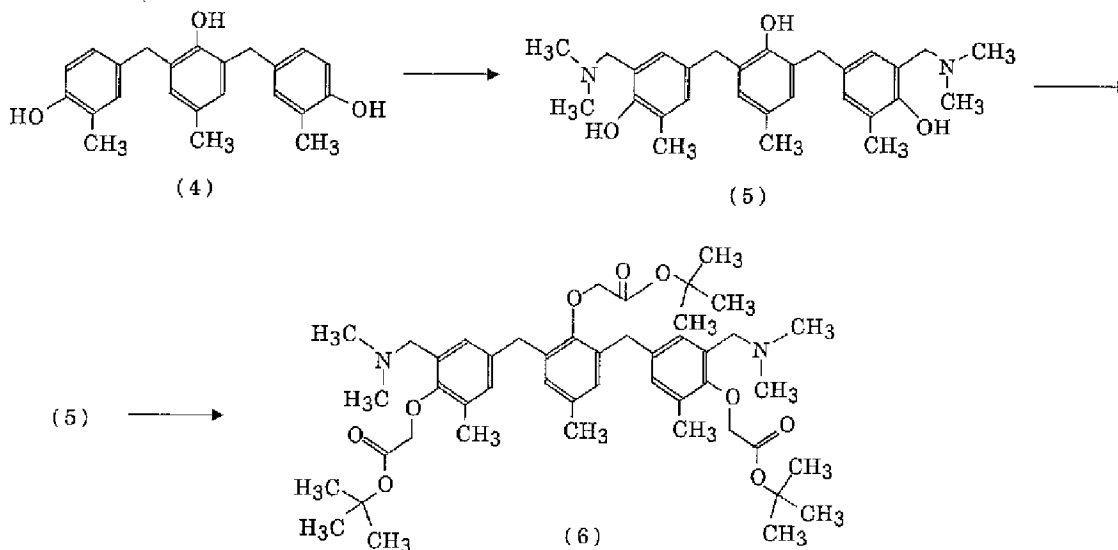
【0151】合成例2：窒素含有溶解阻止化合物（I-5）

下記化合物（4）15g及び50%ジメチルアミン水溶液26gをエタノール50mlに溶解した。この溶液に37%ホルマリン水溶液23gを30分かけて滴下し、5時間加熱還流した。反応液を水1リットルに投入し、得られた結晶を水洗した後乾燥し、下記化合物（5）を16.1gで得た。得られた化合物（5）をDMAc100mlに溶解し、炭酸カリウム12.1g、プロモ酢

酸-t-ブチル17.1gを添加し、120℃にて4時間加熱攪拌した。反応液を水2リットルにゆっくり投入し、得られた粉体を減圧濾過にて目的物（I-5）を22gで得た。構造はNMR、HPLCにて確認し、生成物は3置換体、2置換体および1置換体との混合物であった。

【0152】

【化72】



【0153】〔溶解阻止剤化合物の合成例-1〕 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20gをテトラヒドロフラン400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でtert-ブトキシカリウム14gを加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-tert-ブチルジカーボネート29.2gを加えた。室温下、3時間反応させ、反応液を氷水に注ぎ、生

成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を更に水洗浄し、乾燥させた後溶媒を留去した。得られた結晶性の固体を再結晶後（ジエチルエーテル）、乾燥させ、化合物例（31：Rは全てt-BOC基）25.6gを得た。

【0154】〔溶解阻止剤化合物の合成例-2〕 $\alpha, \alpha', \alpha''$ -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20gをジエチルエーテル

400ml に溶解した。この溶液に窒素雰囲気下で3, 4-ジヒドロ-2H-ピラン31.6g、触媒量の塩酸を加え、リフラックス下24時間反応させた。反応終了後、少量の水酸化ナトリウムを加え濾過した。濾液の溶媒を留去し、得られた生成物をカラムクロマトグラフィーで精製し、乾燥させ、化合物例(31:Rは総てTHP基)を得た。

【0155】〔溶解阻止剤化合物の合成例-3〕 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン19.2g(0.040モル)のN,N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にプロモ酢酸t-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120℃にて7時間攪拌した。その後反応混合物を水1.5lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=3/7(体積比))にて精製した結果淡黄色粘稠固体30gを得た。NMRにより、これが化合物例(31:Rは総て-CH₂COOC₄H₉基)であることを確認した。

【0156】〔溶解阻止剤化合物の合成例-4〕1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びプロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、合成例[3]と同様に精製し、化合物例(18:Rは総て-CH₂COOC(CH₃)₂C₆H₅基)70gを得た。

【0157】〔溶解阻止剤化合物の合成例-5〕 α , α' , α' , α'' , α'' -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン14.3g(0.020モル)のN,N-ジメチルアセトアミド120ml溶液に、炭酸カリウム21.2g(0.15モル)、更にプロモ酢酸t-ブチル27.1g(0.14モル)を添加し、120℃にて7時間攪拌した。その後、反応混合物を水1.5lに投入し、酢酸エチルにて抽出した。硫酸マグネシウムにて乾燥後、抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=2/8(体積比))にて精製した結果、淡黄色粉末24gを得た。NMRによ

NOV. 1 m-クレゾール/p-クレゾール=60/40,

Mw=12,000

NOV. 2 m-クレゾール/p-クレゾール=50/50,

Mw=8,700

り、これが化合物例(62:Rは総て-CH₂COO-C₄H₉基)であることを確認した。

【0158】〔溶解阻止剤化合物の合成例-6〕 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン20g(0.042モル)をテトラヒドロフラン(THF)400mlに溶解した。この溶液に窒素雰囲気下でt-ブトキシカリウム9.3g(0.083モル)を加え、室温にて10分間攪拌後、ジ-t-ブチルジカーボネート19.5g(0.087モル)を加えた。室温下、3時間反応させ、反応液を氷水に注ぎ、生成物を酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5(体積比))にて分別精製した結果、化合物例(31:2個のRはt-BOC基、1個のRは水素原子)7gを得た。

【0159】〔溶解阻止剤化合物の合成例-7〕 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン48.1g(0.10モル)をジメチルアセトアミド300mlに溶解し、これに炭酸カリウム22.1g(0.16モル)、及びプロモ酢酸t-ブチル42.9g(0.22モル)を添加した。その後、120℃にて5時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー(担体:シリカゲル、展開溶媒:酢酸エチル/n-ヘキサン=1/5(体積比))にて分別精製した結果、化合物例(31:2個のRは-CH₂COO-C₄H₉基、1個のRは水素原子)10gを得た。

【0160】〔ノボラック樹脂の合成例〕

m-クレゾール 40g、
p-クレゾール 60g、
37%ホルマリン水溶液 49g及び
シュウ酸 0.13g

を3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し15時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に5mmHgまで減圧して、水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、シュウ酸等を除去した。次いで溶融したアルカリ可溶ノボラック樹脂(NOV. 3)を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂(NOV. 3)は重量平均分子量7100(ポリスチレン換算)であった。

【0161】同様にして、モノマー組成を変えた以下のノボラック樹脂を合成した。

NOV. 4 m-クレゾール/p-クレゾール/3, 5-キシレノール
= 25/50/28, Mw = 5, 200

NOV. 5 m-クレゾール/2, 3, 5-トリメチルフェノール
= 55/57, Mw = 5, 800

【0162】上記で得られたノボラック樹脂（NOV. 3）20 gをメタノール60 gに完全に溶解した後、これに水30 gを攪拌しながら徐々に加えて樹脂分を沈澱させた。上層をデカンテーションにより除去して沈澱した樹脂分を回収し、40℃に加熱して減圧下で24時間乾燥させてアルカリ可溶性ノボラック樹脂（NOV. 6）を得た。重量平均分子量は8000（ポリスチレン換算）であった。

【0163】

m-クレゾール 85 g、
p-クレゾール 15 g、
37%ホルマリン水溶液 53 g

を3つ口フラスコに仕込み、110℃の油浴で加熱しながら良く攪拌し、酢酸亜鉛二水和物を2.4 g加えて5時間加熱攪拌を行った。次いで、同じクレゾール混合物100 gとホルマリン水溶液47 gを続けて同じフラス

コに仕込み更に加熱攪拌を1時間継続した後、温度を80℃に下げシュウ酸0.2 gを添加した。再び、油浴の温度を110℃に保ち、還流状態で15時間反応させた。その後内容物を1%の塩酸を含む水にあげエチルセルソルブアセテートで反応生成物を抽出した。次いでこれを真空蒸留器に移し、温度を200℃に上げ脱水し、更に2~3 mmHgの減圧下で2時間蒸留を行って残留モノマーを除いた。フラスコから溶融ポリマーを回収し、目的のノボラック樹脂（NOV. 7, Mw = 7, 500）を得た。

【0164】実施例1~22、及び比較例1~5
上記合成例で示した本発明の化合物を用いレジストを調製した。そのときの処方を表1に示す。

【0165】

【表1】

表1:感光性組成物の処方

	アルカリ可溶性 樹脂 (g)	光酸発生剤 (g)	溶解阻止剤 (g)	酸分解 性基	遊離含有溶解 阻止化合物 (g)
実施例 1	NOV.2 1.5	PAG4-5 0.05	BTBPP 0.40	TBOC	I-6 0.10
実施例 2	NOV.3 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(18) 0.40	TBOC	I-8 0.10
実施例 3	NOV.4 1.5	PAG3-5 0.05	化合物(16) 0.40	THP	I-13 0.10
実施例 4	PHS/St 1.5	PAG4-5 0.15	—	—	I-16 0.35
実施例 5	PHS/St 1.5	PAG4-8 0.15	—	—	I-7 0.35
実施例 6	PHS/AcSt 1.5	PAG4-28 0.05	化合物(18) 0.40	TBE	I-5 0.10
実施例 7	PHS/OHS 1.5	PAG5-12 0.05	化合物(20) 0.40	THP	I-3 0.10
実施例 8	NOV.1 1.5	PAG5-11 0.05	化合物(19) 0.40	TBOC	I-28 0.10
実施例 9	NOV.3 1.5	PAG6-14 0.05	化合物(36) 0.40	TBE	I-28 0.10
実施例 10	NOV.5 1.5	PAG4-7 0.05	化合物(18) 0.40	TBE	I-17 0.10
実施例 11	PHS/St 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(31) 0.40 (合成例5)	TBOC	I-7 0.01
実施例 12	PHS/OHS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(31) 0.40 (合成例7)	TBE	I-15 0.10
実施例 13	PHS/AcSt 1.5	PAG4-9 0.05	化合物(31) 0.40	CUE	I-20 0.10
実施例 14	PHS/St 1.5	PAG5-9 0.05	化合物(40) 0.40	TBE	I-1 0.10
実施例 15	PHS/OHS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(62) 0.40	TBE	I-15 0.10
実施例 16	NOV.7 1.5	PAG6-15 0.05	化合物(41) 0.40	THP	I-9 0.10
実施例 17	PHS/TBOMS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(60) 0.40	TBOC	I-14 0.10
実施例 18	PHS/TBOMS 1.5	PAG4-8 0.05	化合物(60) 0.40	TBE	I-7 0.10
実施例 19	PHS/TBOMS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(31) 0.40 (合成例6)	TBOC	I-19 0.10
実施例 20	PHS/TBOCS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(15) 0.40	TBE	I-16 0.10
実施例 21	PHS/TBOCS 1.0	PAG4-5 0.08	—	—	I-6 0.10
実施例 22	PHS/TBOCS 1.0	PAG4-5 0.08	—	—	I-14 0.10
比較例 1	PHS/St 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(60) 0.50	TBE	Im 0.10
比較例 2	PHS/TBOMS 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(31) 0.50 (合成例6)	TBOC	ANA 0.10
比較例 3	PHS/TBOMS 1.0	PAG4-5 0.08	—	—	BAPM 0.10
比較例 4	PHS/VP 1.5	PAG4-5 0.05	化合物(15) 0.50	TBE	—
比較例 5	PHS/TBOMS 1.5	PAG4-5 0.05	—	—	4-VPy/VP 0.10

【0166】表1において使用した略号は下記の内容を表す。

<ポリマー> () 内はモル比

NOV.1-7 ノボラック樹脂

PHS/St p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体 (85/15)
(重量平均分子量25,000)

PHS/TBOCS p-ヒドロキシスチレン/t-ブトキシカルボニルオキシスチレン共
重合体 (70/30) (重量平均分子量21,000)

PHS/TBOMS p-ヒドロキシスチレン/t-ブトキシカルボニルメチルオキシスチ
レン共重合体 (80/20) (重量平均分子量35,000)

PHS/VP p-ヒドロキシスチレン/4-ビニルピリジン共重合体 (97/3)
(重量平均分子量18,000)

PHS/AcSt p-ヒドロキシスチレン/p-アセトキシスチレン (80/20)
(重量平均分子量12,000)

PHS/OHS p-ヒドロキシスチレン/o-ヒドロキシスチレン (80/20)
(重量平均分子量32,000)

【0167】

<溶解阻止剤>


BTBPP 2, 2-ビス (t-ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパン

【0168】＜溶解阻止剤中酸分解性基＞

【0170】

【0169】

【化73】

TBOC : $-\text{O}-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ TBE : $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ CUE : $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ THP : 

10

＜比較用アミン化合物＞

Im イミダゾール

ANA アントラニル酸

BAPM ビス (4-アミノフェニルメタン)

4VPy/VP 4-ビニルピリジン/ビニルフェノール共重合体 (70/30)

(重量平均分子量20,000)

〔感光性組成物の調製と評価〕表1に示す各素材をプロ
ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート9.5
gに溶解し、0.2μmのフィルターで濾過してレジス
ト溶液を作成した。このレジスト溶液を、スピンコータ
ーを利用して、シリコンウエハー上に塗布し、120℃
60秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚
1.0μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に、2
48nmKrFエキシマレーザーシステム（NA＝
0.45）を用いて露光を行った。露光直後、及び露光
1時間後にそれぞれ100℃の真空吸着型ホットプレ
ートで60秒間加熱を行い、ただちに2.38%テトラメ
チルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）水溶
液で60秒間浸漬し、30秒間水でリンスして乾燥し

た。このようにして得られたシリコンウエハー上のパタ
ーンの露光直後及び露光1時間後に加熱処理した場合の
プロファイル、感度、解像力を各々下記のように評価
し、比較した。その結果を表2に示す。

【0171】〔プロファイル〕このようにして得られた
シリコンウエハー上のパターンを走査型電子顕微鏡で観
察し、レジストのプロファイルを評価した。

〔感度〕感度は0.50μmのマスクパターンを再現す
る露光量をもって定義した。

〔解像力〕解像力は0.50μmのマスクパターンを再
現する露光量における限界解像力を表す。

【0172】

【表2】

表2: 評価結果

	<露光直後に加熱した場合>			<露光1時間後に加熱した場合>		
	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μ m)	レジストパターン のプロファイル	感度 (mJ/cm ²)	解像力 (μ m)	レジストパターン のプロファイル
実施例 1	20	0.32	良好	22	0.33	良好
実施例 2	24	0.27	良好	24	0.27	良好
実施例 3	28	0.28	良好	28	0.28	良好
実施例 4	32	0.28	非常に良好	32	0.28	非常に良好
実施例 5	30	0.28	良好	30	0.30	良好
実施例 6	24	0.28	非常に良好	24	0.28	良好
実施例 7	32	0.30	良好	32	0.30	良好
実施例 8	30	0.29	良好	30	0.29	良好
実施例 9	32	0.30	良好	33	0.31	良好
実施例 10	24	0.28	良好	25	0.28	良好
実施例 11	18	0.25	非常に良好	20	0.26	非常に良好
実施例 12	18	0.25	非常に良好	18	0.25	非常に良好
実施例 13	28	0.27	良好	30	0.28	良好
実施例 14	32	0.32	良好	32	0.32	良好
実施例 15	26	0.28	非常に良好	28	0.28	非常に良好
実施例 16	28	0.30	良好	28	0.32	良好
実施例 17	24	0.26	非常に良好	25	0.26	非常に良好
実施例 18	22	0.26	非常に良好	23	0.26	非常に良好
実施例 19	18	0.25	非常に良好	18	0.25	非常に良好
実施例 20	20	0.28	非常に良好	21	0.28	非常に良好
実施例 21	30	0.32	良好	30	0.33	良好
実施例 22	32	0.32	良好	34	0.33	良好
比較例 1	63	0.36	テーパー	194	0.48	テーパー及び T-トップ*)
比較例 2	42	0.34	テーパー	65	0.40	テーパー及び T-トップ
比較例 3	56	0.36	テーパー	82	0.45	テーパー及び T-トップ
比較例 4	240	0.40	テーパー及び 膜減り	265	0.42	テーパー及び 膜減り
比較例 5	70	0.33	テーパー	90	0.37	テーパー及び T-トップ

*) T-トップ: レジスト表面T型形状

【0173】表2の結果から本発明のレジストは、露光後から加熱処理までの経時による酸の拡散及びレジスト表面部の酸の失活の防止が可能であり、且つ溶解阻止化合物の溶解阻止効果が維持され、良好なプロファイルと高感度、高解像力を有するポジ型感光性組成物であることがわかる。一方、比較例1～5は、表2が示すように、経時による解像力、プロファイルが、本発明に比べて不良であることが判る。

【0174】

【発明の効果】本発明の化学増幅型のポジ型感光性組成物により、露光後から加熱処理までの経時による酸の拡散及びレジスト表面部の酸の失活の防止が容易且つ適切にでき、且つ溶解阻止化合物の溶解阻止効果が維持され、良好なプロファイルと高感度、高解像力を有するポジ型感光性組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フィルム株式会社内